

京都大学  
日本化学纖維研究所

講演集

第23集

昭和41年9月





京都大学

日本化学纖維研究所

講演集

第23集

昭和41年9月



日本化学纖維研究所  
講演集第23集

第23回 日時 昭和40年10月4日(月曜日)  
講演会場 綿業クラブ(大阪市東区備後町三丁目)

目次

開会の辞	日本化学纖維研究所理事	奥田東	
配向ポリエチレンの構造と2,3の性質	化学研究所	○ 辻北朱 和一郎 竜三 燉	1
A-B-A型ブロック共重合体の物性について	化学研究所	○ 稲垣博 小高忠 男	9
単結晶生成時における溶媒の影響	高分子化学教室	○ 中島章 浜田文 林誠 角田卓 夫将一 二	11
合成ゴムの特性に関する研究			
1. 加硫中におけるブタジエンゴムのマイクロ構造の変化			
2. 加硫ゴムの引裂現象に対する力学的考察	合成化学教室	○ 古川淳 山小 林 順之 西島安 伊勢典 夫	19
ポリ塩化ビニルの光化学	高分子化学教室		39
電場下の重合反応	高分子化学教室		47
立体規則性重合における penultimate モノマーの作用	高分子化学教室	○ 岡村誠 東村敏 福井謙	57
立体選択反応の量子化学	石油化学教室		75
(未受理) 共重合物の結晶性について	化学研究所	小林恵之助	
アンモオキシデーションによるニトリル類の合成に関する研究	石油化学教室	○ 新宮春 乾李智 久住新 森 男 行民 真 滋	
閉会の辞	日本化学纖維研究所理事	森	



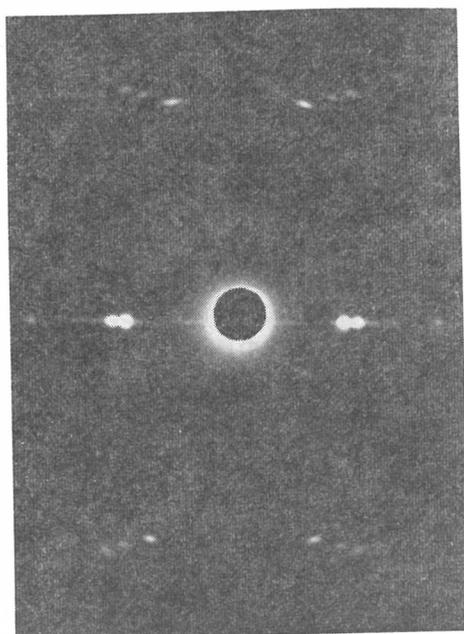
## 配向ポリエチレンの構造と 2, 3 の性質\*

辻和一郎\*\*, 北丸竜三\*\*, 朱 炫暎\*\*

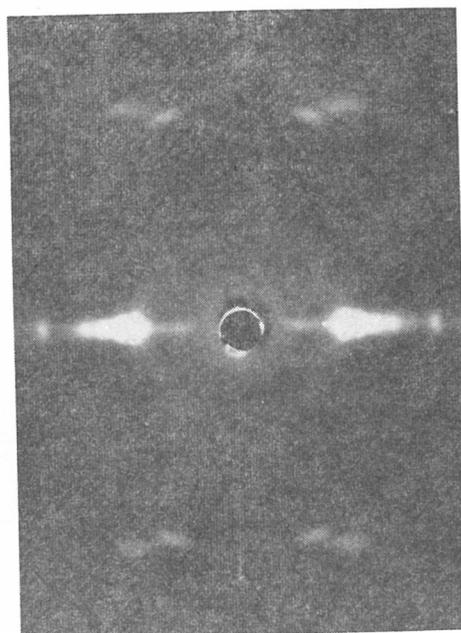
### 1. 緒 言

架橋ポリエチレンを延伸状態で融体から過冷却すると、生成する微結晶のC軸は延伸方向に対して延伸倍率が、200%以上の場合には平行に、200%以下の場合には垂直に、配向すると Judge および Stein<sup>1)</sup> は報告している。この結晶C軸の延伸方向への配向は延伸比の大きい場合には明瞭で、例えば400%以上の延伸ではX線的に可なりの配向が確認されている。ただし彼らの場合、架橋密度が比較的大きく高延伸が不能であったため得られた配向はそれ程顕著ではなかった。

北丸および Mandelkern<sup>2)</sup> は線状ポリエチレンのX線による架橋効果に関する研究過程で、ほぼゲル化点まで照射されたポリエチレン・フィルムを用いると、結晶部分のC軸配向のきわめて高い状態が容易に得られることを見出した。彼らは未分別 Marlex-50 の成形フィルムを先ず高真空下でゲル点までX線照射し、ついでそのフィルムを150°Cのシリコンオイル浴中につけて完全に融解させた後非晶状態ですばやく約20倍引き延し、延伸状態で室温まで急冷した。このようにして得られた繊維状試料の室温での密度は0.964g/ccであり、その結晶の高配向状態は、彼らの報告<sup>2)</sup> の第1図の広角X線回折像に示されている。



試料1 照射ポリエチレン, 145°C, ×16



試料2 未照射ポリエチレン, 80°C, ×16

第1図 延伸方法を異にするポリエチレン延伸物の広角X線回折写真

\* 講演会においては「配向ポリエチレンの粘弾性」なる題の下に講演したが、ここではより適切な題に変更した。

\*\* 化学研究所

このような架橋度の低いポリエチレンの延伸方法に関連して、天然ゴムの racking process<sup>4)</sup>とその特性<sup>5,6)</sup>が連想される。ここで racked rubber といわれるものは天然ゴムを高温ですばやく延伸し、延伸状態で約20°Cまで急冷するときえられるものである。天然ゴムは、この過程で普通の延伸限界をはるかに越えて大きく延伸することができ、無応力下でもその引き伸ばされた状態を室温で維持することができる特性をもっている。この racked rubber の融点は天然ゴムの通常の平衡融点よりもはるかに高く35~50°Cの範囲にあると報告されている<sup>5)</sup>。上に述べた架橋ポリエチレンについての延伸方法と、天然ゴムについての racking process は、きわめてよく似ており、racked rubber の異常に高い融点と安定な配向状態は、うたがいのなく、その特殊の配向結晶状態に帰せられるものであることを考えると、融体で延伸したポリエチレンの分子構造とそれに関連した性質を詳細に研究することは、興味あるところであろう。本報ではこのような方法で高度にC軸配向された配向結晶化ポリエチレンの結晶及び非晶相における分子配向度を吟味し、それに関連させて動力学的性質および熱弾性的性質などを、他の方法で延伸したポリエチレンと比較しながら検討する。

## 2. 実 験

### 試 料

Phillips Chem. Co. 製の線状ポリエチレン Marlex-50 ( $M_w \approx 13$ 万) を原試料として用いた。厚さ約0.5mmのフィルムを165°Cで成形し水中に急冷することによりえた。このフィルムの密度は30°Cで0.943g/ccであり、約65%の結晶化度に相当する。軽度架橋試料をえる為にこのフィルムに真空下、室温で  $Co^{60}$  源による  $\gamma$  線を4 Mega rentogens 照射した。照射試料のゾル分率は0.852であり、ゲル化点に対する照射量と全照射量とから計算した分子1コ(重量平均分子量を基準として)あたりの架橋点の数は1.14であった。照射による密度の変化は実験誤差の範囲で観察されなかった。

### 延 伸

架橋試料は145°Cのポリエチレングリコール浴中で融解させた非晶状態ですばやく延伸し、室温まで延伸状態のまま急冷した。延伸速度は約4000%/secで、倍率はもとの長さの16倍とした。このような延伸方法は完全非晶状態で行なわれる特徴があるが、多くの場合高度な分子配向を得るために、高分子化合物の延伸は多かれ少なかれ微結晶が構造中に存在する状態で行なわれている。比較のためこのような結晶状態での延伸も行なった。ここで行なった結晶状態での延伸は未架橋の最初の試料と架橋試料を80°Cのポリエチレングリコール浴中でもとの長さの16倍に10%/secの割合で延伸し室温まで冷却した。

### 分子配向の評価

試料の系全体における延伸方向への分子の配向性を複屈折によって評価し、結晶相の配向度はX線的に求めた配向因子によって評価した。すなわち結晶のC軸の延伸方向への配向因子 $f_c$ は結晶面(002)よりのX線回折強度の試料の傾斜角に対する分布曲線の半価幅 $H$ から(1)式を用いて求めた<sup>3)</sup>。

$$f_c = \frac{180 - H}{180} \quad (1)$$

### 密 度

試料の密度は、n-プロピルアルコールとエチレングリコール系の密度勾配管で測定した結晶化度(全系についての結晶部分の重量百分率)は、ChiangとFlory<sup>7)</sup>が与えた関係式を使用して結晶非晶の両相の密度加算性を仮定して密度から計算した。

### 温度上昇による延伸試料のディメンジョン変化

延伸方向の長さの変化は空気中で一定荷重をかけて、温度を上昇しながら測定した。用いた荷重は  $10\text{g}/\text{mm}^2$  で長さの変化はカセットメータで追せきした。温度は  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  の割合で上昇させた。

### 動力学的性質

動的弾性率  $E'$  および動的損失  $E''$  の温度依存性は、東洋測器製のバイブロン DDV-2 型 (両端保持強制振動法型) を用いて測定した。測定の周波数は  $110\text{cps}$  であり、 $E'$  と  $E''$  は  $-30\sim 120^\circ\text{C}$  の温度範囲で  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  の割合で温度上昇して測定した。試料片の寸法は長さ  $30\text{mm}$  切断面  $0.1\sim 0.2\text{mm}^2$  である。

## 3. 結果と考察

### 形態学的研究

第1図は2つの試料の広角X線回折像を示している。試料1は照射フィルムを  $145^\circ\text{C}$  の非晶状態で16倍に延伸して得られたものであり、試料2は、未架橋フィルムを  $80^\circ\text{C}$  の結晶状態で同じ倍率に延伸してえられたものである。これらの像は2つの試料についての結晶の高配向性を示しているが、特に試料1は非常にシャープな回折像を示している。試料1についてのX線回折像は

第1表 ポリエチレン延伸物の全複屈折度、結晶配向度および結晶化度

延伸試料	X線的に求めた結晶配向因子 $f_c$	全複屈折度 $\Delta$	重量結晶化度 ( $30^\circ\text{C}$ )
1. 照射ポリエチレン (Marlex50), $145^\circ\text{C}$ , $\times 16$ (試料1)	0.99	0.0462	80.1
2. 未照射ポリエチレン (Marlex 50), $80^\circ\text{C}$ , $\times 16$ (試料2)	0.97	0.0571	80.6
3. 照射ポリエチレンのゲル, $145^\circ\text{C}$ , $\times 5.5$	—	0.0421	67.0

北丸や Mandelkern<sup>2)</sup> が、同じ方法で得た架橋ポリエチレンについてのものと非常に良く一致している。この像は結晶の非常に高度な配向状態を定性的に示すものであるが、第1表に示してあるように、結晶の配向因子  $f_c$  は試料1、試料2についてそれぞれ0.99と0.97であり、0.99の値は試料1における結晶の配向がほとんど完全であることを示している。一方両試料の全複屈折度も同じく第1表に示してあるが、試料1については0.0462であり、試料2については0.0571である。結晶配向度が配向因子により示されているように、試料2におけるより試料1における方が大きいにもかかわらず、複屈折の測定結果は試料1における系全体の分子の配向度は試料2におけるより小さいことを示している。試料に固有な形態複屈折を無視するならば、全系における複屈折  $\Delta$  は

$$\Delta = X_c \Delta_c + (1 - X_c) \Delta_a \quad (2)$$

として一般に表わされる。ここで  $\Delta_c$ ,  $\Delta_a$  はそれぞれ結晶、および非晶相の複屈折度であり、 $X_c$  は全系に対する結晶相の体積分率である。試料1では第1表より  $\Delta = 0.0462$ ,  $X_c = 0.77$  (結晶化度80%に相当する値) である。したがっていま試料の微結晶が完全にC軸配向しているものと仮定し、完全配向結晶に対する Stein および Norris<sup>8)</sup> の理論値、 $\Delta_c = 0.0572$  を採用すると、 $\Delta_a$  は(2)式から0.0094と計算される。

このような非晶部分の複屈折度  $\Delta_a$  の小さい値は、結晶相の配向度が、ほとんど完全であるにもかかわらず、非晶相の配向度は無視できる程度のものであることを示している。もし結晶の完

全配向が仮定されないならば,  $d_a$  の値は多少増すかもしれないが, このような形態的結論をかえるほどの影響はうけないであろう。

1, 2を試料1, 2の添字とすると, 2つの試料について次の等式が成り立つ。

$$d_1 = X_{c1} d_{c1} + (1 - X_{c1}) d_{a1} \quad (3)$$

$$d_2 = X_{c2} d_{c2} + (1 - X_{c2}) d_{a2} \quad (4)$$

第1表に示すように, 両試料の結晶化度は幸いにもほとんど等しい。従って  $X_{c1} \cong X_{c2} = X_c$  とすることができ次式が得られる。

$$d_{a2} - d_{a1} = \frac{1}{1 - X_c} (d_2 - d_1) + \frac{X_c}{1 - X_c} (d_{c1} - d_{c2}) \quad (5)$$

ここで  $d_1 = 0.0462$ ,  $d_2 = 0.0571$ ,  $X_c = 0.77$  であり (第1表), また(5)式の右辺第2項は両試料の配向因子から考えて, 非常に小さい正の値であると考えられる。したがって

$$d_{a2} - d_{a1} > \frac{1}{1 - X_c} (d_2 - d_1) = 0.0474$$

$d_{a1}$  に対して先に得られた値0.0094を代入すると,  $d_{a2}$  の値は次の様に得る。

$$d_{a2} > 0.0568$$

この値は試料2の非晶部分の高度な分子配向を示すものである。すなわち非晶状態で延伸して得られた試料1では, 延伸方向へ高度に配向した微結晶とほとんど無配向状態の非晶鎖とが共存しており, 一方結晶の存在する状態で延伸して得られた試料2では, 結晶鎖および非晶鎖が共に延伸方向に高度に配向している構造が推定される。80°Cでの高倍率延伸物では固有形態複屈折を無視することは困難だが得られた  $d_a$  のオーダーをかえるほどのことはないと考えられる。

これら2つの繊維状試料間の構造上の違いは試料の配向機構の違いに帰せられる。もし架橋系が完全な非晶状態で延伸されると, 架橋点間の鎖は, その最も確からしい形態から背違するわけで特に上の場合のように, 16倍までに延伸されると, 鎖はほとんど完全に延伸された形態までに至るであろう。この引き伸ばされた状態で系が, その融点以下に過冷却されると, ポリマー鎖の配向状態下での結晶化が起きる。延伸下に生成される結晶は, 普通その結晶の鎖方向が延伸方向軸に平行に選択的に配向することが, 実験事実として観察されている。特に延伸程度が非常に大きいとき, 結晶の配向はほとんど完全であると考えられる。このようなわけで試料1については極めて高い結晶部分の配向状態が期待される。しかし非晶鎖の伸びた形態は, 鎖が配向結晶にくり込まれる程度に依存して減少することになると思われる。というのは配向微結晶中の鎖の延伸軸への射影長が大きく延伸されたとしても, 非晶鎖の射影長より大きいと考えられるからである。従って試料1のような結晶化度のものでは高配向性結晶が, ほとんど配向していない非晶鎖と共に存在している繊維状構造が形成されると推定される。一方, ポリエチレンフィルムが試料2の場合のように80°Cで延伸されると, 試料の部分的な等方性の結晶構造から, 繊維状構造への転移は延伸の際に微結晶が存在しているから, その機構はきわめて複雑なものとなる。延伸が結晶の存在下で行なわれるときには, 微結晶は網状構造での架橋点と同じように延伸への抵抗点として働くであろう。故に結晶間における非晶鎖は網状構造物の延伸における同じように延伸の第一段階で, もっとも確からしい形態から延伸され配向する。このようにしてもたらされた結晶間における非晶鎖のこの延伸状態は第二段階として, 結晶の配向を導く。この段階では, 結晶ラメラ構造の部分的破壊と配向非晶状態への転移, 及び配向再結晶化が同時に起こると考えられる。

さらに, この場合には配向再結晶化時にも延伸は続けられているので, 延伸非晶鎖の緩和は, 配向結晶化によっても起こらないで, 延伸軸に平行に高度に配向した結晶が, 同じ方向に高度に配向した非晶鎖と共存している繊維構造が, 結果的には形成されることになると考えられる。一

般の合成繊維の繊維構造はこのような試料2と同じようなものがほとんどであり、これは試料1の構造とは非常に対照的である。

#### 温度上昇にともなう長さの変化

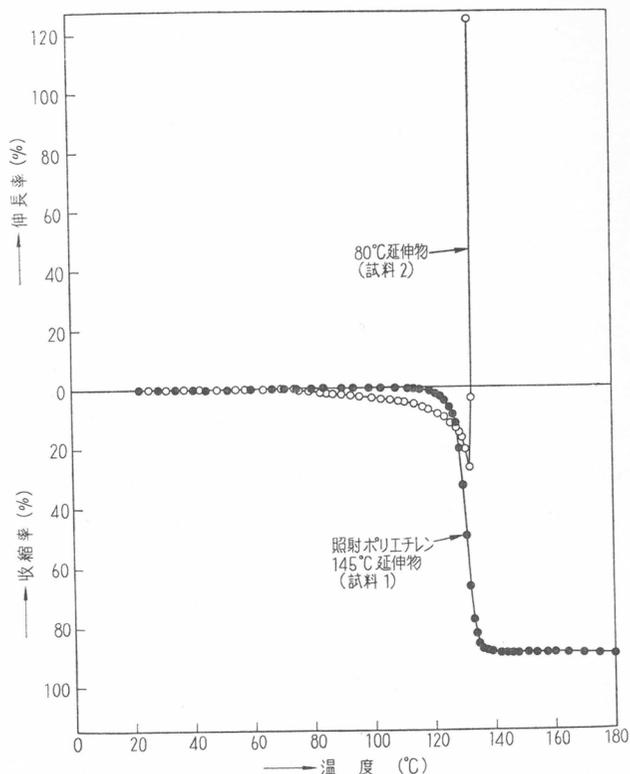
上に述べた様な2つの試料間の構造上の相違は、それらの試料の性質に反映されるはずである。従ってわれわれは次に延伸した試料のいくつかの性質を調べた。第2図には空气中で小荷重下で温度を上昇したときの試料の長さの変化を示してある。試料1は約120°Cまでは感知しうる程度の変化は示さないが、約135°Cでは完全に収縮あるいは融解する。ところが試料2は約70°Cから、徐々に収縮を始め、132°Cで収縮を完了する。試料1の寸法の良安定性は非晶鎖の低配向性と結晶の完全度に原因していると考えられる。

racked rubberの長さが力のかけられていない状態での平衡融点より、十分高い温度を維持するということや、35°C付近のせまい温度範囲で比較的急速に収縮することが Flory等<sup>6)</sup>によって観察されているが、延伸ポリエチレンの収縮曲線の形が racked rubberの収縮曲線によく似ていることは注目すべきことである。しかし、それぞれの平衡融点と収縮温度との関係は明らかにお互いに異なっている。

これらの結果は架橋ポリエチレンの配向結晶化物が延伸状態で80°Cの部分的結晶状態での延伸ポリエチレンより寸法は安定であるけれども、racked rubberの場合のようにその延伸状態で決して rack されていないことを示している。

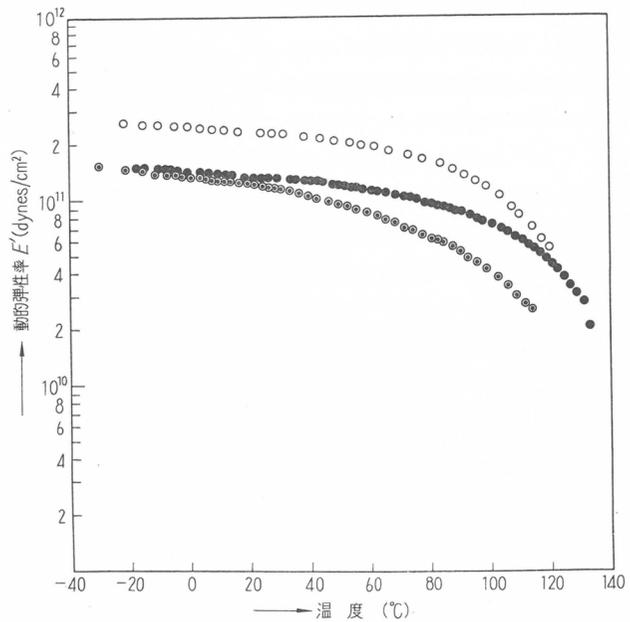
#### 動力学的性質

第3図に3つの試料についての動的弾性率が、温度に対してプロットしてある。試料のうちの2つについては、すでに述べてあるが、第3のものは80°Cでもとの長さの16倍に延伸した照射ポリエチレンの試料である。非晶状態で延伸された試料1の動的弾性率の値は、結晶状態で延伸された試料2より、低い温度領域では小さいということが明らかに示されている。このことは結晶間の非晶鎖の配向状態が、前者より後者が高いという事実によると思われる。試料2の動的弾性率は試料1に対するより、温度の上昇にともなってより急速に減少することが認められる。この相異は試料1でのゆるんだ非晶鎖の存在に加えてよく配向した結晶の安定性がよいことを裏づけるものと考えられる。第3図には80°Cで照射試料を延伸して得られた試料3のデータをも示しているが、この試料についての動的弾性率の値は、測定されたあらゆる温度範囲で3つの試料の内



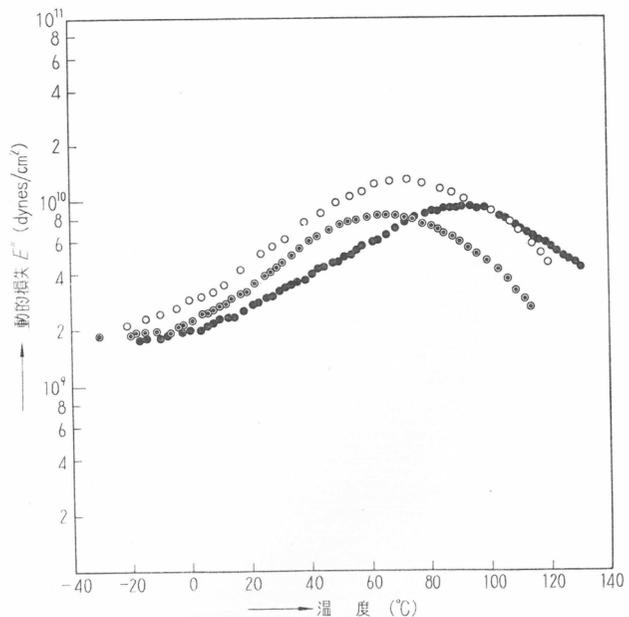
第2図 延伸物の熱収縮曲線

で最も低いものであることを示している。しかし曲線の形は試料2の曲線の形とよく似ていることが認められる。試料3に対する動的弾性率のこの低い値は第2表に示してある様に結晶化度の低いということに原因していると思われるが、曲線の形からみて非晶部分の構造は試料2のそれと類似しているが、架橋点の存在下に延伸されたため結晶構造も試料2におけるよりもより不完全であると推定される。第4図には3つの試料の動的損失を温度に対してプロットしたものを示したが、これらの試料について、60~100°Cの温度範囲内での $E''$ の吸収ピークが観察される。この温度範囲で認められる吸収は、ポリエチレンの結晶部分での可動性によるエネルギー損失のため生じると普通いわれているものであり<sup>9)</sup>、従ってピークの位置は結晶構造の安定性従って完全度を反映していると考えられる。第2表には3つの試料について $E''$ が極大を示す温度 $T_g$ を示してあるが、試料1についての $T_g$ の値は97°Cの最高値を示している。この様な $T_g$ の高い値は、今までのところ、延伸ポリエチレンについては110cpsの振動数における測定では観測されていないように思われる。この値は試料の非常に安定な結晶構造を暗示しているものである。第2表にはまた融体から等温結晶化させた線状ポリエチレン分別区分( $\bar{M}_n \div 37$ 万)の、等方性試料についての $T_g$ が示してあるが、その値は97°Cであり試料1の $T_g$ が



- 照射ポリエチレン, 145°Cにて16倍延伸 (試料1)
- ◐ 照射ポリエチレン, 80°Cにて16倍に延伸 (試料3)
- 未照射ポリエチレン, 80°Cにて16倍に延伸 (試料2)

第3図 各種ポリエチレン延伸物の動的弾性率の温度分散



- 照射ポリエチレン, 145°Cにて16倍に延伸 (試料1)
- ◐ 照射ポリエチレン, 80°Cにて16倍に延伸 (試料3)
- 未照射ポリエチレン, 80°Cにて16倍に延伸 (試料2)

第4図 各種ポリエチレン延伸物の動的損失~温度曲線

第2表 延伸ポリエチレンおよび無配向ポリエチレン分別区分の動力学的性質

試料	密度 (30°C)	動的弾性率 $E'$ (20°C) ( $10^{10}$ dynes/cm <sup>2</sup> )	動的損失, $E''$ の 極大値 ( $10^9$ dynes/cm <sup>2</sup> )	$E''$ が極大を示す温度 $T_c$ (°C)
照射ポリエチレン, 145°C, ×16 (試料1)	0.964	13.1	9.38	97
照射ポリエチレン, 80°C, ×16 (試料3)	0.955	12.0	8.40	65
未照射ポリエチレン, 80°C, ×16 (試料2)	0.965	23.5	12.80	72
線状ポリエチレン分別区分 (分子 量37万), 129°C等温結晶化物	0.983	1.95	0.53	97
線状ポリエチレン分別区分 (分子 量37万), 115°C等温結晶化物	0.958	1.58	0.51	87

融体から129°Cで長時間等温結晶化させた試料の値と等しいということは、試料1の結晶状態の完全性が、高温での等温結晶化物のそれと同じ程度に良好であることを示している。

最後に著者は桜田一郎教授および L. Mandelkern 教授の有益な御討論に深く感謝の意を表す。またこの研究での X線的研究結果は、京都大学工学部高分子化学教室中前氏に負うところが多い。

#### 文 献

- 1) J.T. Judge and R.S. Stein, *J. Appl. Phys.*, **32**, 2357 (1961)
- 2) R. Kitamaru and L. Mandelkern, *J. Polymer Sci.*, **B2**, 1019 (1964)
- 4) H. Feuchter, *Kautschuk*, **1**, 6 (1925); *ibid.*, **4**, 8, 28 (1928)
- 5) D.E. Roberts and L. Mandelkern, *Journal of Research of The National Bureau of Standards*, **54**, 167 (1955)
- 6) J.F.M. Oth and P.J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1297 (1958)
- 7) R. Chiang and P.J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 2857 (1961)
- 8) R.S. Stein and F.H. Norris, *J. Polymer Sci.*, **21**, 381 (1956)
- 9) M. Takayanagi, T. Aramaki, M. Yoshino and K. Hoashi, *J. Polymer Sci.*, **46**, 531 (1960)



## A—B—A型 ブロック共重合体の物性について

稲垣 博\* 小高忠男\*

スパンデックス繊維の工業化以来、ブロック共重合体への関心が次第にたかまりつつある。ブロック共重合体の物性的特徴の一つは、化学的に可能な範囲で、力学的に相異なる二種類の高分子鎖を共存させることから現われる。すなわち、ゴム弾性部と結晶弾性部の共存であり、過去20数年来、高分子科学者が夢想しつづけてきた高分子の力学的挙動の見事な結合が実現したわけである。他方、ブロック共重合体の特徴は、高分子ブレンドとの比較研究において明らかにされる。しかし、成分高分子が結晶性でも、また、ゴムのでもない、いわゆる非晶性でガラス状態にあるとき、この研究はそんなに容易なものではない。我々は、今日、非晶性高分子物性、ガラス状態についてあまりにも無知であるからである。

熱力学的に明らかな定義をもたないガラス状態の研究は当分ホモ高分子について行なわれるべきで、したがって現状で、非晶性高分子からなるブロック共重合体の挙動は希薄溶液中で調べられなければならない。非晶性高分子鎖が非常に希薄な溶液中で独立しているとき、この鎖の“ひろがり”は、普通、鎖の両末端間の平均自乗長 $\langle R^2 \rangle$ によって特徴づけられる。 $\langle R^2 \rangle$ は、一般に、与えられた溶媒、温度によって変化し、その分子量依存性は、いわゆる Flory 点において分子量の1乗に比例し、溶媒が良くなるにつれて1.3乗程度まで変る。この変化は、高分子鎖の排除体積効果として知られ、鎖を形成しているセグメント間の分子間力によって支配されている。

ブロック共重合体の最も簡単な例として  $AA \cdots A \cdot BB \cdots B$  なる高分子鎖を考えると、ホモ高分子の場合と異なって、A—B というセグメント間（分子間）力が重要な役割りを為すであろうことが予想される。高分子ブレンドの研究によって明らかにされているごとく、分子分散的に混和する二種の高分子は希れである。いいかえれば、多くの高分子対は incompatible である。この事実は、A—B なる分子間力が斥力で、A—A や B—B のそれらにくらべて、異常に大きいこと、したがって A—B なる接触が非常に起り難いものであることを示唆する。ブロック共重合体の溶液中での分子形態は、それ故、ホモ高分子のそれらとは全く異なっても何の不思議はないように思われる。A—B—A 型のサンドウィッチ型のブロック共重合体となれば、その分子形態は特に著しい変化をするであろう<sup>1,2)</sup>。

以上のごとき溶液中の分子からえられる知見は、同時に非晶性高分子のブロック共重合体の固態の微視的構造にも多くの示唆を与えるであろう。A $\cdots$ A 部分同志が集合し、B $\cdots$ B 部分から可及的に離散して存在しようとする傾向が絶えず働いている筈である。しかし、これらの二つ、あるいは、三つの部分鎖はブレンドの場合のごとく相分離できないという運命にあることから、その微視的構造はある鈍い分布をもつものとなろう。同時に、その機械的性質もホモ高分子のそれとは異なったものになることが予想される。

- 1) H. Inagaki, *Makromolekulare Chem.*, **86**, 289 (1965)
- 2) H. Inagaki, T. Miyamoto, *Makromolekulare Chem.*, **87**, 166 (1965)



## 単結晶生成時における溶媒の影響

中島章夫\*, 浜田文将\*, 林 誠一\*, 角田卓二\*

### 1. 緒 言

希薄溶液から単結晶が生成する場合、溶媒の性質や大きさが単結晶の形態学的構造や生成速度に影響を与えることが考えられる。たとえば三酢酸セルロースはニトロメタン溶液から結晶化させると、きれいなラメラ状単結晶が得られるが他の溶媒ではこのような結晶は得られていない<sup>1)</sup>。またポリアミドの形態学的結晶形が溶媒の性質によって変化するという結果も報告されている<sup>2,3)</sup>。これらの場合、溶媒の熱力学的性質が溶液中の高分子鎖の形態に反映し、これが形成される結晶の種類に影響を与えるものと推定されるが、これに関する系統的な研究はあまり知られていない。本研究では線状ポリエチレンを用い、各種溶媒系で希薄溶液から調製した単結晶について表面自由エネルギーを求め、これから単結晶表面状態の溶媒依存性を検討する。

まず、ポリエチレンについて現在まで得られている結果について言及する。Fischer ら<sup>4)</sup> は種々の溶媒から生成したポリエチレン単結晶の層厚と結晶化温度との関係は、溶媒の種類にほとんど無関係であると報告している。また Wunderlich<sup>5)</sup> は数種の溶媒から結晶化させたポリエチレン単結晶について、融点と層厚の関係から、折りたたみを含む面の表面自由エネルギーを求めているが、得られた表面自由エネルギーの値は溶媒に無関係にほぼ一定であった。しかし上述のいずれの場合も溶媒の種類は少なく、また高分子に対する熱力学相互作用に著しい差異はないと考えられる。一方、Peterlin<sup>6)</sup> はポリエチレンの結晶化とアニーリングに関する総説の中で、単結晶の層厚と結晶化温度との関係を理論曲線と比較しているが溶媒によってはこの理論曲線から外れている例も見られ、したがって表面自由エネルギーが溶媒の性質に依存することが示唆されるわけである。

われわれは以前からポリエチレンの多数の溶媒系における相平衡について実験を行ない<sup>6,7,8)</sup>、ポリエチレンとそれら溶媒との熱力学相互作用パラメーターを求めているので、それらから溶媒の熱力学的性質、溶媒の大きさの異なるものを選び、それらの溶媒を用いて希薄溶液から種々の温度で単結晶を析出させ、単結晶の層厚と結晶化温度との関係から、折りたたみ面の表面自由エネルギーを求め、その溶媒依存性を検討した。平井ら<sup>9)</sup> も同じような考えのもとで表面自由エネルギーを求めているが、用いた溶媒の数も少なく、また表面自由エネルギーと溶媒の性質との関係も述べていない。

なお、今まで行なわれた希薄溶液からのポリエチレン単結晶の生成実験は、多くの場合未分別のポリエチレンを使用しているが、未分別ポリエチレンは低分子量ポリエチレンが存在するため、生成する単結晶中に伸長構造の結晶が含まれることになり、層厚に影響を与えると考えられる。また非常に分子量の大きいポリエチレンではきれいな単結晶ができ難い。このような理由から本実験では適当な分子量の分別ポリエチレンを使用することにした。

さて、折りたたみ面の表面自由エネルギー  $\sigma_e$  を求めるためには、速度論に基づく方法<sup>10)</sup> と熱

\* 高分子化学教室

力学理論に従う方法<sup>5,10,11)</sup>がある。速度論によれば、希薄溶液から生成される単結晶の平均層厚  $l$  と結晶化温度  $T_c$  の間には次の関係が成立する。

$$\frac{l}{T_c} = \frac{k}{d_0 \sigma_s} + \frac{2\sigma_e T_m^2}{\Delta h_f (T_m - T_c) T_c^2} \quad (1)$$

この式で、 $T_m$  は大量の溶媒の存在で測定される層厚無限大の単結晶の融点、 $d_0 (=4.2\text{\AA})$  は1本の高分子鎖の有効巾、 $\Delta h_f$  は完全結晶の単位体積あたりの融解熱で  $\Delta h_f = 2.9 \times 10^9 \text{erg/cm}^3$  と見積られる<sup>7)</sup>。また  $\sigma_e$ ,  $\sigma_s$  はそれぞれ折りたたみ面 (001) 面、ならびに側面の表面自由エネルギー ( $\text{erg/cm}^2$ )、 $k$  はボルツマン定数である。 $T_m$  測定用試料としては B. Wunderlich 博士から贈与された高圧で結晶化した伸長鎖結晶を使用した。

一方、熱力学理論に従うと次の関係が導かれる。

$$T_m(l) = T_m \left( 1 - \frac{2\sigma_e}{\Delta h_f \cdot l} \right) \quad (2)$$

ここで、 $T_m(l)$  は層厚  $l$  の単結晶の大量の溶媒中における融解温度であり、他の記号は式(1)と同じである。本報では式(1)に従って  $\sigma_e$  を検討し、式(2)による検討は別の報文に譲ることとする。

## 2. 実 験

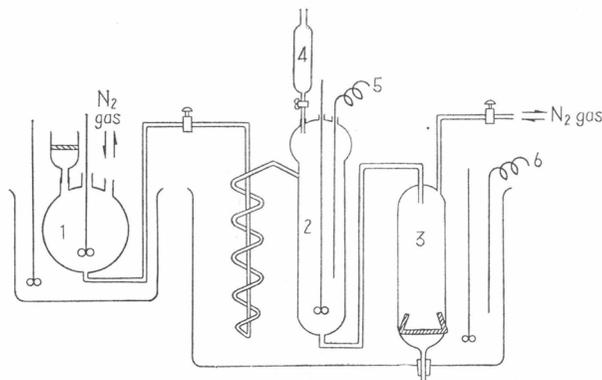
### 2.1. 試 料

線状ポリエチレン Sholex 6009 をカラムにより分別し<sup>12)</sup>、粘度平均重合度が 1000~2000 の範囲にあるいくつかのフラクションを試料に用いた。使用した溶媒は n-オクタン、n-ヘキサデカン、デカリン、テトラリン、トルエン、キシレン、ジフェニルエーテルの7種類でデカリンが最良溶媒、ジフェニルエーテルは最不良溶媒、またn-ヘキサデカンは分子容の大きい溶媒である。

### 2.2. 希薄溶液からの単結晶の調製

希薄溶液からのポリエチレン単結晶の調製装置は第1図に示すように溶解フラスコ、結晶化槽、および沈殿濾過器よりなり、結晶化温度で析出する単結晶のみを得るように特に留意した。

分別ポリエチレンを各溶媒に溶解して0.1%の希薄溶液とし、種々の結晶化温度で結晶させる。まず、ポリエチレン0.4gを溶媒100ccに溶解し、ガラスフィルターで濾過しながら溶解フラスコに入れる。他方溶媒300ccをあらかじめ結晶化温度に保った恒温槽中の結晶化槽中に入れておき、ゆるやかにかきまぜる。そして溶解フラスコ中のごみを除去したポリエチレン希薄溶液を窒素圧により蛇管を通して結晶化槽に移し、0.1%溶液とし、このままかきまぜながら放置し



1. 溶解フラスコ, 2. 結晶化槽, 3. 沈殿濾過器,  
4. 滴下濾斗, 5. サーミスター温度計, 6. サーミスター温度調節器

第1図 単結晶生成装置

て単結晶を生成させる。結晶化温度が低すぎる場合は、結晶化槽中の溶液の温度が結晶化温度にならぬ前に単結晶が生成するので、この場合は滴下濾斗を使用して0.4g/100ccのポリエチレン溶液を滴下させ、滴下速度は結晶化槽中の溶液の温度が結晶化温度より0.1°C以上高くないように調節する。結晶化槽中の溶液の温度は0.1°C目盛のサーミスター温度計で測定した。このように

して一昼夜放置して、十分単結晶が生成した後、この単結晶の懸濁液を窒素圧で沈殿濾過器に移す。濾過器には底部にガラスフィルターがあり、この上に濾紙がはりつけてあり、長時間（5時間位）かけてゆっくり懸濁液を濾過し、濾紙の上に単結晶の沈積膜を作る。溶媒を自然に流出させて濾過した後、単結晶の配向とパッキングをよくするために<sup>13)</sup>吸引ポンプで初め弱く吸引し、最後にかなり強く吸引して沈積膜を作る。単結晶の配向およびパッキングを良くするためには十分吸引した方が良いが、分別ポリエチレンで作った単結晶は十分に吸引すると沈積膜に割目を生ずる（未分別ポリエチレンの場合には十分に吸引しても沈積膜に割目ができ難い）ので、割目ができない程度に吸引濾過した。この沈積膜を濾紙についたまま取出し、沈積膜に含まれている溶媒を除去し、かつ沈積膜中での単結晶の配向を良くするため沈積膜の両面を濾紙ではさみ、さらにその両側をガラス板で強くしめつけた後、真空乾燥器中で60°Cで一昼夜以上乾燥した。なお溶液に安定剤を加えると結晶核になる心配があるので、安定剤は溶液には加えず、その代りに上述の系は十分窒素置換して熱分解によるポリエチレンの重合度低下を防いだ。

### 2.3. 単結晶の層厚の測定

単結晶の層厚は理学電機(株)製のX線小角散乱装置を使用し、写真法により求めた。

### 2.4. 熱力学パラメーター $\chi_1$ の評価

n-オクタン、n-ヘキサデカンについてはn-アルカン-ポリエチレン系に関するわれわれの研究<sup>7)</sup>から  $\chi_1$  を引用し、また  $\theta$  溶媒であるジフェニルエーテルについてもわれわれが以前の研究<sup>8)</sup>で求めた  $\phi_1, \theta$  の値を用い、所定の結晶化温度  $T_c$  における  $\chi_1$  を求めた。それ以外の溶媒については、前述のn-アルカン系について用いたと同様の方法で  $\chi_1$  を決定した。すなわち、分別ポリエチレン（重合度1000）を130°Cで30日間結晶化させ、この試料と溶媒を窒素存在下で試験管中に溶封し（ポリマー濃度は約0.1%）、徐々に昇温して融点  $T_m(l)$  を求め、

$$1/T_m(l) - 1/T_m^\circ(l) = (R/\Delta H_u) (V_u/V_1) (v_1 - \chi_1 v_1^2) \quad (3)$$

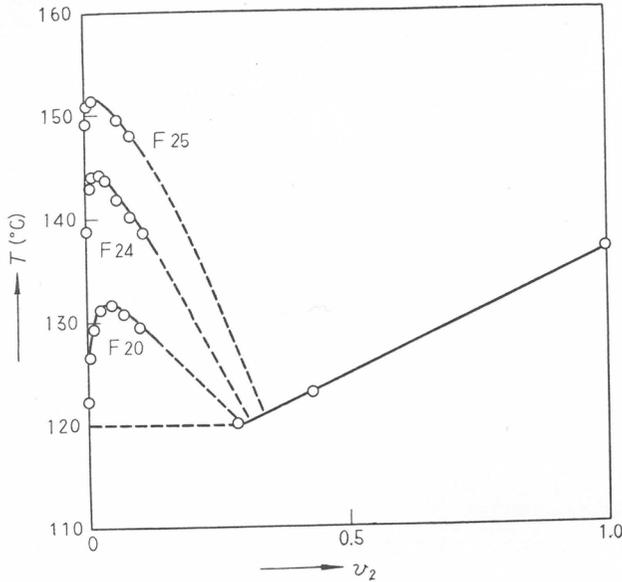
より  $\chi_1$  を求めた。式(3)で  $T_m(l)$  はこのポリエチレン試料のバルクの融点であり  $T_m^\circ(l) = 410.2^\circ\text{K}$ ,  $\Delta H_u$  は融解熱で  $\Delta H_u = 980\text{cal}/\text{CH}_2 \cdot \text{mole}$  とし<sup>7)</sup>、また  $v_1$  は溶媒の体積分率、 $V_u$  および  $V_1$  はそれぞれ繰返し単位および溶媒のモル容である。このようにして求められる  $\chi_1$  は  $T_m(l)$  におけるものであり、

$$\chi_1 = \frac{1}{2} - \phi_1 + \frac{BV_1}{RT_m(l)} \quad (4)$$

を用い、エントロピーパラメータ  $\phi_1$  を0.5と近似して、相互作用エネルギー密度  $B$  を求め、これらの数値から逆に  $T_c$  における  $\chi_1$  を評価した。これらの  $\chi_1$  (at  $T_c$ ) は第1表にまとめて示した。

### 2.5. $T_m$ の測定

式(2)の  $T_m$  は層厚が無限大の試料の溶媒中における融点であり、これの測定試料としては前述した B. Wunderlich 博士から寄贈を受けた伸長鎖単結晶を用いた。 $T_m$  の測定は単結晶調製時の溶液濃度に等しい濃度、すなわちポリマー濃度が約0.1%であるような系について測定した。ただしこのような測定が適用できるのは相図が結晶-液体平衡を示す場合であって、全濃度域でこの型の相図を示すn-オクタン、n-ヘキサデカン、デカリン、テトラリン、トルエン、キシレンではこの方法で  $T_m$  を求めることができた。しかし、 $\theta$ 溶媒型の溶媒であるジフェニルエーテルの場合はポリマー濃度の小さい領域で、第2図に示したように液体-液体の相平衡が成立し、その曲線は顕著に重合度に依存する。このような $\theta$ 溶媒型の溶媒系から単結晶を生成させる時には、

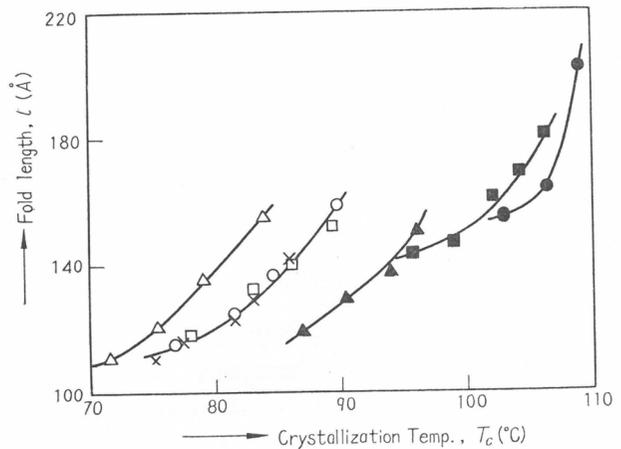


第2図 線状ポリエチレン-ジフェニルエーテル系の相図  
F 25 : P=3070, F 24 : P=1270, F 20 : P=720

相平衡曲線のほかに結晶-液体平衡曲線があり, この交点より左の濃度域では結晶-液体平衡曲線は横軸に平行な直線で近似できるであろう<sup>14)</sup>。したがって  $T_m$  としては重合度無限大の場合のこの曲線の交点の温度として  $T_m=122.0^\circ\text{C}$  を得る。

### 3. 結果と考察

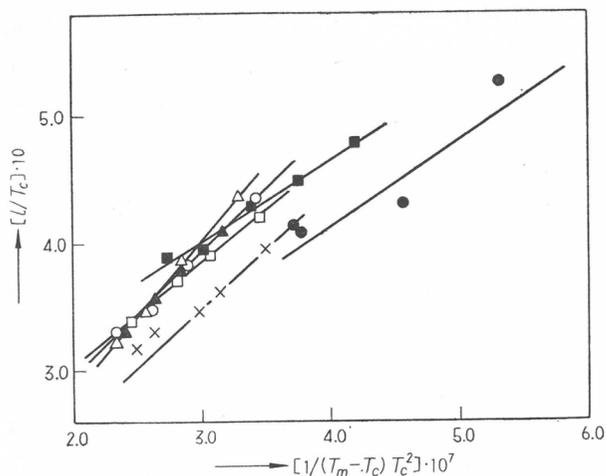
第3図に各溶媒から結晶化させた単結晶の平均層厚  $l$  と結晶化温度  $T_c$  との関係を示した。図から明らかごとく  $l$  の  $T_c$  に対する関係はテトラリン, キシレン, トルエンでは同一の曲線で示されるが, その他の溶媒では溶媒の種類によってかなり異なった位置にある。この図の結果より, 式(1)に従って  $l/T_c$  を  $1/(T_m - T_c)T_c^2$  に対してプロットしたのが第4図である。各溶媒についてはほぼ直線の関係が得られ, これら直線の傾斜から  $\sigma_e$  が求められる。得られた結果を第1表に示す。



第3図 希薄溶液からつくった線状ポリエチレン単結晶の層厚  $l$  と結晶化温度  $T_c$  の関係

△: デカリン, ○: テトラリン, □: キシレン,  
×: トルエン, ▲: n-オクタン, ■: n-ヘキサデカン,  
●: ジフェニルエーテル

過冷却状態でいったん液体-液体相分離がおり, しばらくしてから単結晶の生成が認められる。重合度の異なるポリエチレンについて, ジフェニルエーテルから単結晶を析出させ, 単結晶の生成する温度の上限を求めてみたところ, 重合度が3070および720の場合, いずれもその単結晶生成の上限は濃度および重合度に関係にほぼ  $113 \sim 113.5^\circ\text{C}$  であった。したがってジフェニルエーテルのような  $\theta$  型溶媒の場合, 液-液分離の温度は結晶化には関係なさそうで,  $T_m$  としては結晶-液体の相平衡曲線に基づいて考えてよいように思われる。ポリエチレン-ジフェニルエーテル系では第2図に示すごとく, 液体-液体の



第4図  $l/T_c$  と  $1/((T_m-T_c)T_c^2)$  の関係  
(記号は第3図と同一)

第1表 希薄溶液からの線状ポリエチレンの単結晶の生成

溶 媒	$l$ (Å)	$T_c$ (°C)	$T_m$ (°C)	$\chi_1$ (温度 $T_c$ )	$V_1$ (温度 $T_c$ ) (cm <sup>3</sup> /mole)	$\sigma_e$ (erg/cm <sup>2</sup> )	$\gamma$
n-オクタン	151	96.0					
	138	94.0	119.2	0.30	175.5	93	19
	130	90.5					
	119	87.0					
n-ヘキサデカン	181	106.5					
	169	104.3					
	161	102.0	123.3	0.15	315.3	60	2
	147	99.0					
	143	95.9					
デカリン	156	83.9					
	136	79.2	108.7	0.10	169.8	121	26
	121	75.4					
	111	71.1					
テトラリン	158	89.8					
	137	84.8	112.6	0.39	142.6	97	20
	124	81.8					
	115	76.9					
トルエン	142	86.0					
	129	83.0					
	123	81.5	109.9	0.48	112.9	93	15
	116	77.3					
	111	75.1					
キシレン	152	89.1					
	140	86.0	111.1	0.42	131.3	82	12
	132	83.0					
	118	78.1					
ジフェニルエーテル	202	109.1					
	164	106.8	122.0	0.66	169.2	60	3
	154	103.3					
	155	103.0					

以上の結果から種々の溶媒から生成した単結晶の折りたたみを含む面の表面自由エネルギー $\sigma_e$ は溶媒の種類に無関係でなく, 明らかに溶媒の性質により異なる。第1表の数値から明らかなように $\sigma_e$ は60から121erg/cm<sup>2</sup>の間の数値をとり,  $T_m$ の高いもので $\sigma_e$ は小さい。 $T_m$ が高いということは相図において結晶-液体曲線の位置が上位にあることであり, このことは熱力学パラメータ $\chi_1$ と溶媒の分子容 $V_1$ に関係するわけである。

最近 Flory<sup>15)</sup>は濃度 $v_2$ の希薄溶液から単結晶が生成する際, 非晶ループを含む界面層(濃度 $v_2'$ )を形成するための浸透圧仕事を計算しているが, 折りたたみを含む面の単位面積あたりの自由エネルギー増加は, 完全に規則的な単結晶の表面自由エネルギーを基準にすると次式で表示される。

$$\Delta F_{os} \cong RTsy \left\{ \frac{1}{x} \left[ \ln \frac{v_2'}{v_2} - 1 \right] + \frac{1}{x_1} \left[ 1 + \left( \frac{1}{v_2'} - 1 \right) \ln(1-v_2') - \chi_1 v_2' \right] \right\} \quad (5)$$

ここで $x$ は高分子と繰返し単位のモル容比,  $x_1$ は溶媒と繰返し単位のモル容比( $x_1 = V_1/V_u$ ),  $s$ は単結晶中のシーケンスの数,  $y$ は結晶シーケンスを結ぶ非晶ループの長さ(繰返し単位数で示す)で, 完全規則性折りたたみ配置では $y=0$ とする。

式(5)で $\chi \gg 1$ ,  $v_2 \div 0$ , また $v_2' \cong 1$ とすると

$$\Delta F_{os} \cong RTsy \frac{V_u}{V_1} (1-\chi_1) \quad (6)$$

式(5)の $\Delta F_{os}$ は前出 $\sigma_e$ と次式

$$\Delta F_{os}/N_A d_0^2 s = \sigma_e - \sigma_e^\circ \quad (7)$$

で関係づけることができるであろう。ここで $d_0$ は分子鎖の有効巾,  $N_A$ はアボガドロ数,  $\sigma_e^\circ$ は完全規則性折りたたみ配置をとった単結晶の表面自由エネルギーを示す。したがって式(6)と(7)より,

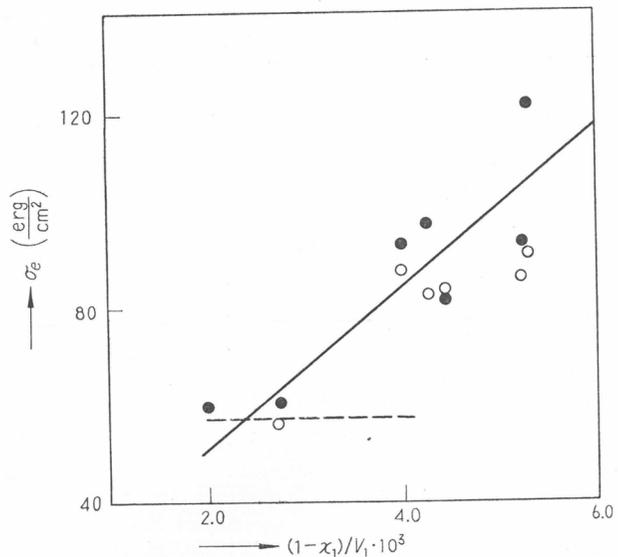
$$\sigma_e - \sigma_e^\circ = (kTy/d_0^2) (V_u/V_1) (1-\chi_1) \quad (8)$$

Hoffman<sup>16)</sup>は理論的な考察から, 線状ポリエチレンの完全に規則的な折りたたみを含む面の表面自由エネルギー $\sigma_e^\circ$ は57erg/cm<sup>2</sup>であるとしている。第1表には, この数値を用いて式(8)に従い計算した $y$ を併記した。表に示したごとく,  $y$ と $\sigma_e$ の間にはほぼ比例の関係があることがわかる。また $\sigma_e$ を $(1-\chi_1)/V_1$ に対してプロットしてみると第5図に示すようにほぼ直線な関係が成立する。第5図には式(2)を用いて求めた $\sigma_e$ (別報で報告予定)も○印をもって併せてプロットした。

以上の結果を総括すると $\sigma_e$

は $y$ が小さく,  $V_1$ および $\chi_1$

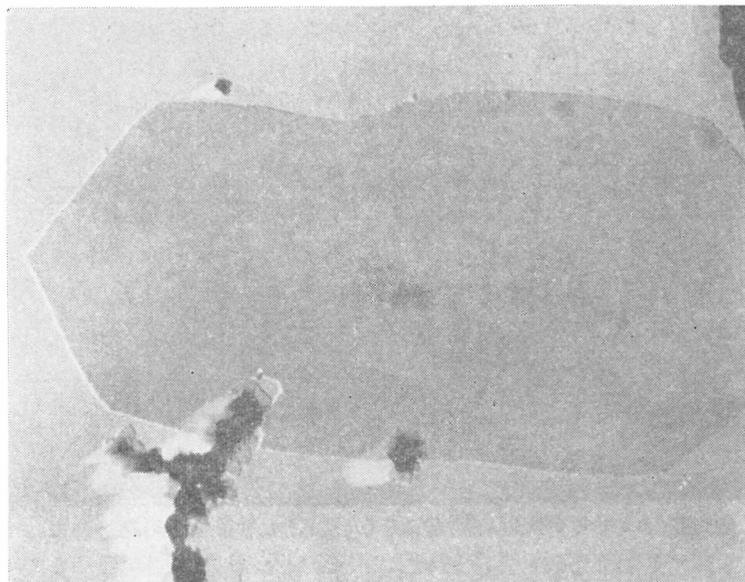
が大きい程小である。いいかえるとこのような条件では単結晶の折りたたみを含む界面の規則性が良いということになる。したがって $y$ および $V_1$ が等しければ $\chi_1$ が大きい程, すなわち溶媒



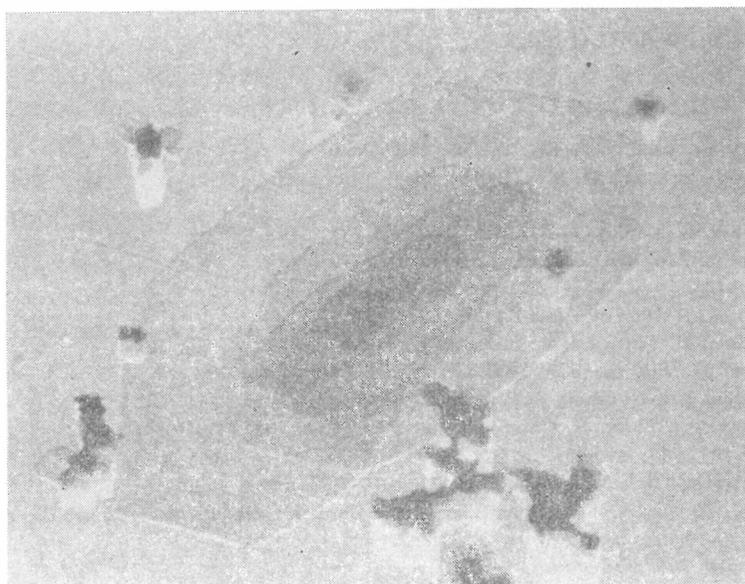
第5図 表面自由エネルギー $\sigma_e$ と溶媒の性質の関係

●は式(1), ○は式(2)より求めた結果

が不良溶媒である程、界面はより規則性であるということになる。第1表の示すところによると *n*-ヘキサデカンならびにジフェニルエーテルを溶媒にした場合、その  $\sigma_e$  は最も小さい値である。



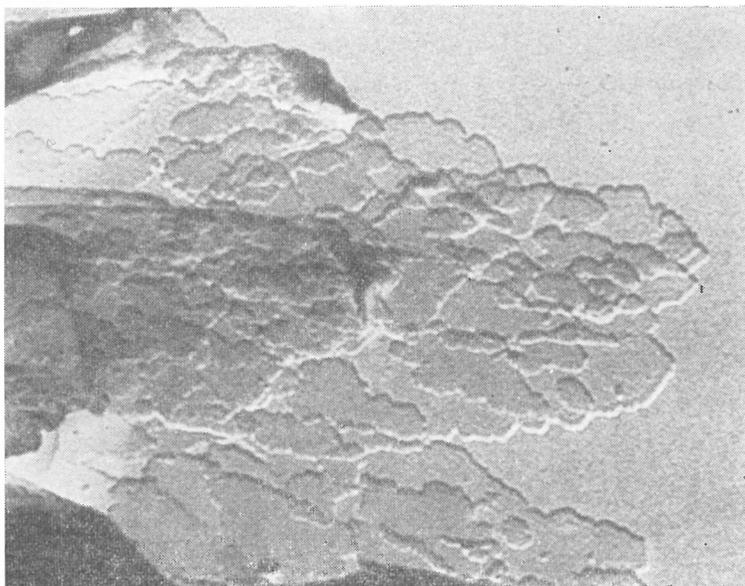
a) ジフェニルエーテルより 103.0°C で生成した線状ポリエチレンの単結晶



b) ジフェニルエーテルより 103.0°C で生成した線状ポリエチレンの単結晶

### 第 6 図

第6図にはジフェニルエーテル系で103.0°Cで生成した単結晶の電子顕微鏡写真を、また第7図には *n*-ヘキサデカン系で92.8°Cで生成した単結晶のそれを示した。前者は極めて良好なラメラ状の単結晶である。後者はその生成温度が第1表に示したものより更に低い温度であるが、その単結晶の形態は充分良好である。



第7図 n-ヘキサデカンより92.8°Cで生成した線状ポリエチレンの単結晶

終りに臨み, X線小角回折について種々御便宜を賜った桜田一郎先生, ならびに桜田研究室の中前勝彦, 鈴木康夫氏, また電子顕微鏡写真撮影について御指導をいただいた京都工芸繊維大学内海暢生教授に厚く御礼申し上げる。

#### 文 献

- 1) R. Manley, St. John, *J. Polymer Sci.*, **47**, 149 (1960)
- 2) P. Geil, *J. Polymer Sci.*, **51**, S10 (1961)
- 3) A. Keller, *J. Polymer Sci.*, **36**, 361 (1959)
- 4) E.W. Fischer, R. Lorenz, *Koll-Z.*, **189**, 97 (1963)
- 5) B. Wunderlich, *Polymer (London)*, **5**, 611 (1964)
- 6) 浜田文将, 中島章夫, *高分子化学*, **22**, 583 (1965)
- 7) A. Nakajima, F. Hamada, *Koll-Z.*, **205**, 55 (1965)
- 8) A. Nakajima, H. Fujiwara, F. Hamada, *J. Polymer Sci.*, **A2**, **4**, 507 (1966)
- 9) N. Hirai et al., *Rep. Res. Lab. Surf. Sci.*, **2**, No. 3, 91 (1963)
- 10) J.I. Lauritzen, J.D. Hoffman, *J. Res. N.B.S.*, **64**, 75 (1960)
- 11) J.B. Jackson, P.J. Flory, R. Chiang, *Trans. Faraday Soc.*, **59**, 1906 (1963)
- 12) 中島章夫, 浜田文将, 林 誠一, 西城 彰, 高分子研究発表会, 1965.7.10, 神戸
- 13) R. Salovey, D.C. Bassett, *J. Appl. Phys.*, **35**, 3216 (1964)
- 14) P.J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry," Cornell Univ. Press, N.Y., (1953), p. 545
- 15) P.J. Flory, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 2858 (1962)
- 16) J.D. Hoffman, *SPE Transactions*, **4**, 315 (1964)

# 加硫中におけるブタジエンゴムのマイクロ構造の変化

古川淳二\*, 山下晋三\*, 林順之助\*\*

## 要 旨

加硫中におけるシスポリブタジエンゴムのシスートランスの異性化ならびに二重結合濃度の変化について、赤外全反射吸収スペクトル測定法によって定量を行なった。シス、トランスおよびビニル結合濃度の異なる試料を作成し、溶液法によってこれらの試料のマイクロ構造を定量し、全反射法のそれと比較することにより検量を行なった。イオウ-加硫促進剤系ならびにペルオキシド加硫系の2種について、加硫度を変化させた試料の定量を行なった結果、シスートランス異性化が起きることを認めた。さらにペルオキシド系では加硫の進行とともに、イオウ加硫系に比べて二重結合濃度の減少がいちじるしく、さらに分解ペルオキシドの10倍以上の網目濃度に達することがわかり、橋かけ反応は二重結合に対するラジカル付加の連鎖反応で進行することを認めた。

## 1. 緒 言

ゴムの加硫中における二重結合量の変化、シスートランス異性化について多くの文献がある<sup>1-8)</sup>。二重結合の定量には諸種の化学的方法<sup>9)</sup>があり、そのうち塩化ヨウ素法についてかなり報告<sup>10-12)</sup>がなされている。しかしこの方法も操作が面倒である上、副反応の問題もあり<sup>4)13)14)</sup>、正確な定量法は確立されていないのが現状である。未加硫ゴムのシスートランス異性化は試料溶液に対する赤外分析法で容易に定量されるが、加硫ゴムは溶けないので試料フィルムを作成して、これについて測定されねばならない。加硫ゴムのフィルムを作成するには加硫プレスを用いて直接薄いフィルムをうる方法<sup>15)</sup>とマイクロトームを用いて作る方法<sup>16)</sup>などがある。

本研究では普通の加硫シートについて、そのまま測定できる全反射赤外吸収法 (ATR法)<sup>17)</sup>により、加硫反応中におけるブタジエンゴムのシスートランス異性化ならびに二重結合濃度の変化を定量することを目的とした。すなわちマイクロ構造の異なる各種ゴム試料として、シスポリブタジエンと乳化重合法ポリブタジエンのブレンドゴムを用い、溶液透過法と ATR 法とからえられる赤外吸収スペクトルより検量線を求め、定量の可能性を確めた。次にえられた検量線をもとに、ポリブタジエンのイオウ加硫物およびジクミルペルオキシド加硫物について、加硫中におけるゴムのマイクロ構造の変化を ATR 法により定量し、加硫中の異性化ならびに橋かけ構造について考察した。

## 2. 試料および方法

### 2.1. 試料および測定装置

試料ポリマーとしてシスポリブタジエン (Ameripol CB) および乳化重合ポリブタジエンを再

\* 合成化学教室

\*\* 宇部興産株式会社

沈法により精製して用いた。検量線を求める場合、溶液透過法では試料ゴムの二硫化炭素溶液を用い、ATR 法では試料ゴムのシートを用いた。装置は溶液透過法では日本分光製 DS402G型赤外分光光度計を使用し、ATR 法では日本分光製の KBr 型 IR-S 赤外分光光度計に ATR 装置をセットし、全反射プリズムとしては KRS-6 を用いて測定した。加硫ゴム試料としては、第1表のようにシスポリブタジエンのイオウ加硫系およびペルオキシド加硫系配合とし、オープンロールにより混練し、プレス法により加硫させた。

第1表 Compounding Recipe (weight parts)

Sulfur cure		Peroxide cure	
Cis-polybutadiene <sup>a)</sup>	100	Cis-polybutadiene <sup>a)</sup>	100
ZnO	5	Dicumyl peroxide <sup>d)</sup>	2
Stearic acid	2		
Sulfur	1.5		
CZ <sup>b)</sup>	1.0		
TMTD <sup>c)</sup>	0.2		

Cure times. 10-90min. at 150°C

a) Ameripol CB

b) Cyclohexyl benzothiazyl sulfenamide

c) Tetramethyl thiuram disulfide

d) Purity : 97%

## 2.2. ミクロ構造および網目間鎖数濃度の測定法

ポリブタジエンの赤外による定量には多くの報告があるが<sup>18-22)</sup>、本報では Morero の吸光係数<sup>21)</sup>を用いた。すなわち Lambert-Beer の法則にしたがい吸光度  $D$  は次のようにして求められる。

$$D = \log (I_0/I) = kcd$$

$D$ : 吸光度

$I_0$ : 入射光の強さ

$I$ : 透過光の強さ

$k$ : 吸光係数

$d$ : 試料の厚み

$c$ : 濃度

ATR 法では試料の厚みは無視できるので、次の3元方程式より各ミクロ構造の濃度  $C_i$  を求め、 $C_i \times 100$  を ATR 法による見かけの濃度 (%) とした。ここに  $k_{11}, k_{21}, \dots$ 、一般に  $k_{ji}$  は波長  $j$  に対する構造  $i$  の単位濃度当りの吸収を示す。

$$\begin{cases} D_{966} = k_{11}C_{trans} + k_{12}C_{vinyl} + k_{13}C_{cis} \\ D_{910} = k_{21}C_{trans} + k_{22}C_{vinyl} + k_{23}C_{cis} \\ D_{720} = k_{31}C_{trans} + k_{32}C_{vinyl} + k_{33}C_{cis} \end{cases}$$

この場合吸光係数として Morero の吸光係数を溶液透過法で使用される  $\text{g}^{-1}\text{cm}^{-1}$  単位のままを用いた。

網目間鎖数濃度を求める方法には膨潤法と応力-歪曲線より求める方法とがある。膨潤法は Flory の式<sup>23)</sup>にしたがい次式により求められる。

$$\nu_s = \frac{V_R + \mu V_R^2 + \ln(1 - V_R)}{-V_0(V_R^{1/2} - V_R/2)} \quad (1)$$

$\nu_s$  : 膨潤法による網目間鎖数濃度 (mole/cm<sup>2</sup>)

$V_R$  : 膨潤ゴムに対するゴムの容積比率

$V_0$  : 膨潤溶媒の分子容

$\mu$  : ポリマー-溶媒間相互作用定数

応力-歪曲線による方法は、次式にしたがって  $(\alpha - 1/\alpha^2)$  と  $f$  との関係プロットし、直線部分の勾配から網目間鎖数濃度  $\nu_m$  が決定される<sup>24)</sup>。

$$f = \nu_m RT (\alpha - 1/\alpha^2) + f_0 \quad (2)$$

$f$  : 伸張度  $\alpha$  における応力

$\nu_m$  : 応力-歪曲線法による網目間鎖数濃度

$R$  : 気体定数

$T$  : 絶対温度

$f_0$  : 補正応力

(2)式で求めた  $\nu_m$  を(1)式に代入することにより  $\mu$  がえられるが、イオウ加硫物について測定した結果、ペルオキシド加硫による文献値  $\mu = 0.39^5)$  と一致したので、膨潤法により網目間鎖数濃度を求めた。なお膨潤溶媒はベンゼンを用い、20°Cで48時間膨潤させた。

### 2.3. 二重結合消費効率および橋かけ効率の算出法

二重結合消費効率  $f_F$  はシス、トランスおよびビニルの各構造濃度の和すなわち全二重結合濃度の変化量  $\Delta F$  mole と分解ペルオキシド量  $[RO\cdot]$  mole あるいは結合イオウ量  $[S_c]$  mole とから

$$f_F = \Delta F / [RO\cdot] \text{ あるいは } \Delta F / [S_c]$$

として求められる。

ペルオキシドの分解量は Hummel らの方法<sup>25)</sup>により定量されるが、分解速度は媒体にあまり関係しない<sup>2)</sup>ので、Hummel らのデータ<sup>26)</sup>に基づき分解したペルオキシドの濃度  $[RO\cdot]$  を求めた。イオウ系については亜硫酸ナトリウム法<sup>27)</sup>で遊離イオウを測定し、供試イオウ量との差から結合イオウ量を求めた。

橋かけ効率  $f_c$  は膨潤度測定より求めた網目間鎖数濃度  $\nu_s$  とペルオキシドの分解量  $[RO\cdot]$  あるいは結合イオウ量  $[S_c]$  とから

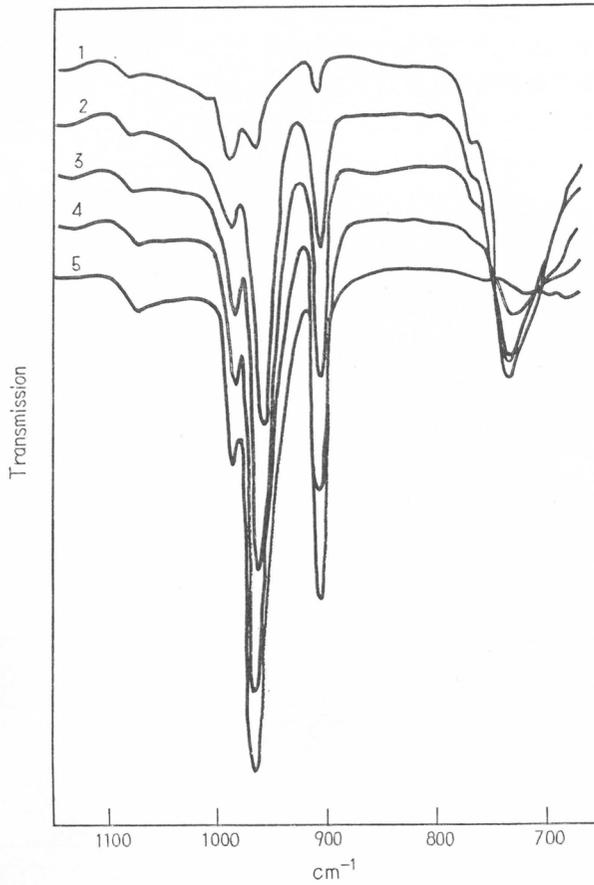
$$f_c = \nu_s / [RO\cdot] \text{ あるいは } \nu_s / [S_c]$$

として求めた。

## 3. 結果および考察

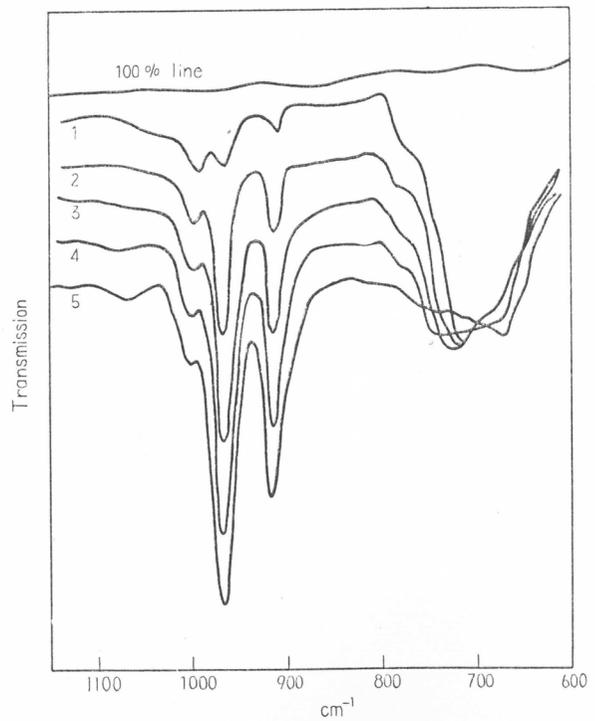
### 3.1. ブレンドゴムによる検量線の作製

ATR 法で測定する場合、入射角より吸収曲線の形および吸光度が変化するが<sup>17)</sup>、NaCl 型 IR-S および KBr 型 IR-S について入射角を変化させて検討した結果、本報では KBr 型 IR-S を用い、入射角として49°を選んだ。シスポリブタジエンと乳化重合ポリブタジエンとのブレンド物について、溶液透過法ならびに ATR 法による吸収曲線の変化は第1、2図の通りである。第1図より標準となる各マイクロ構造の濃度を算出し、第2図より見かけの濃度を算出し、各マイクロ構造について両者を対比させ第3、4および5図の検量線をえた。この結果直線性からややはずれるところがあるが、検量線を用いることにより、ATR 法でポリブタジエンのマイクロ構造を定量できることが認められた。



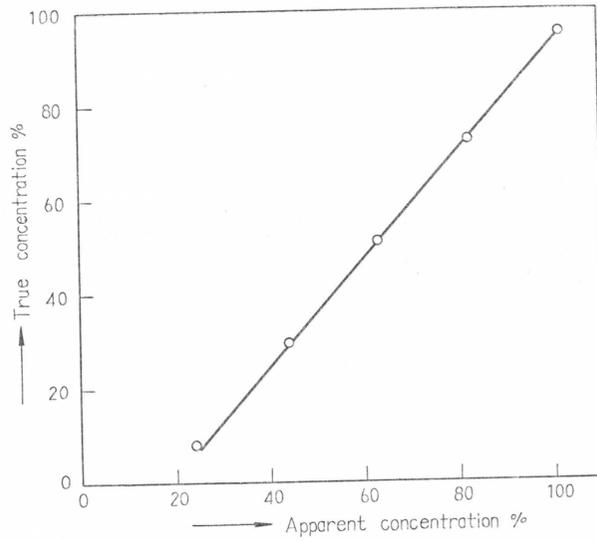
第1図 Spectra of blended rubbers  
by the method of solution  
transmission

(cis-polybutadiene/emulsion  
polybutadiene 1 : 100/0, 2  
: 75/25, 3 : 50/50, 4 : 25/  
75, 5 : 0/100)

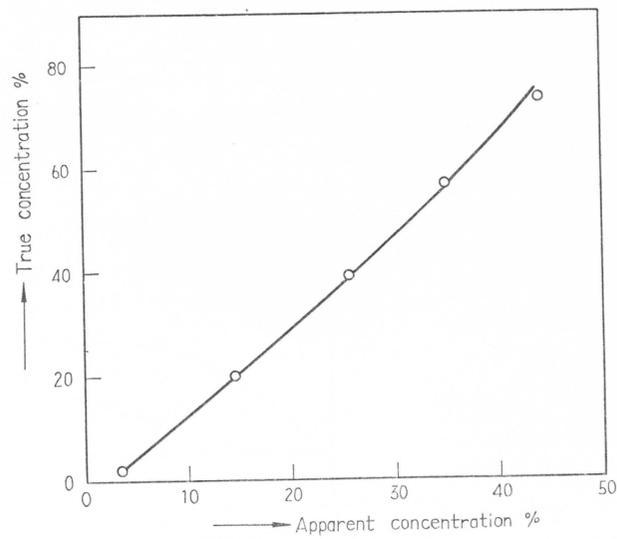


第2図 Spectra of blended rubbers  
(ATRmethod)

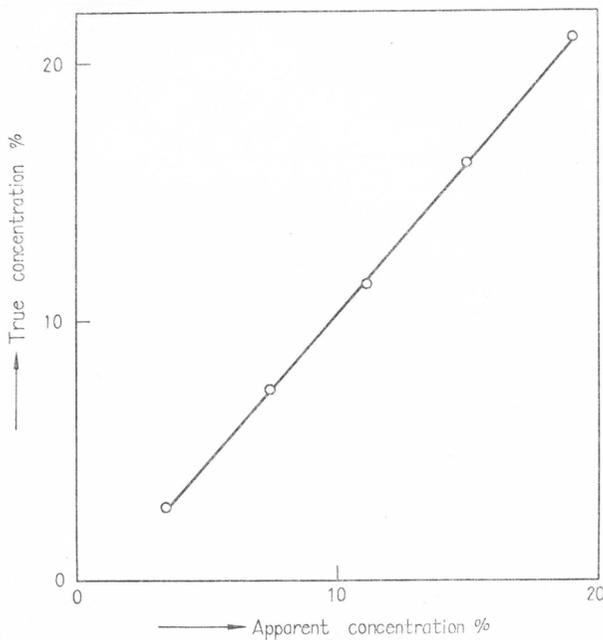
(cis polybutadiene/emulsion  
polybutadiene, 1 : 100/0,  
2 : 75/25, 3 : 50/50, 4 : 25/  
75, 5 : 0/100)



第3図 Calibration curve for cis-concentration



第4図 Calibration curve for trans-concentration

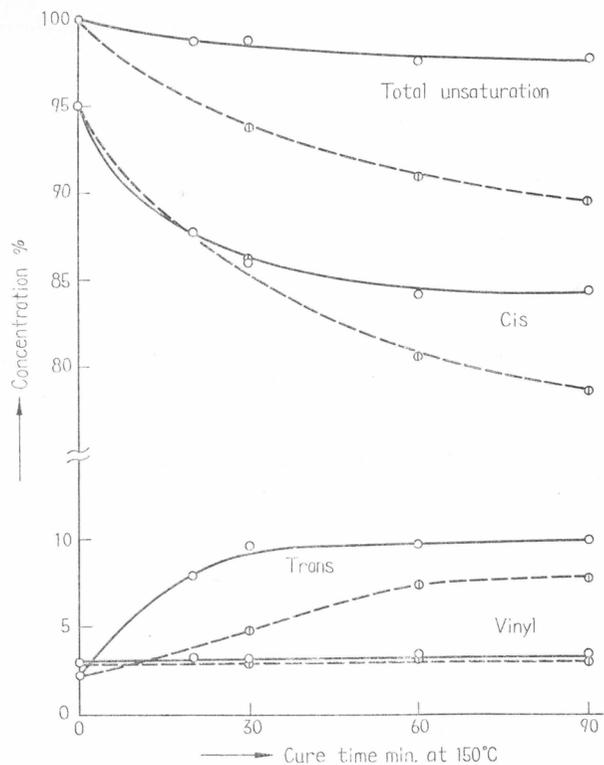


第5図 Calibration curve for vinyl-concentration

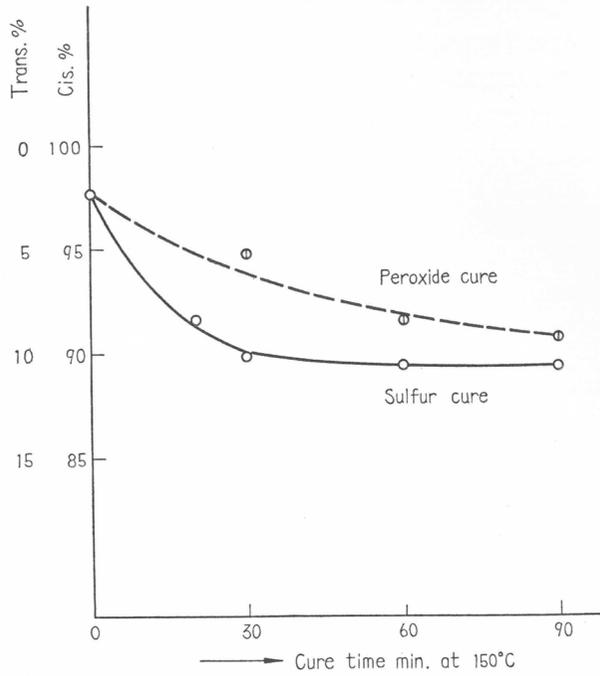
### 3.2. 加硫中におけるミクロ構造の変化

イオウ系およびペルオキシド系について、ATR法による加硫中における各ミクロ構造の変化は第6図の通りである。加硫が進むとともに、イオウ系、ペルオキシド系ともにビニル構造の変化はほとんど認められないが、シス構造は減少し、一部はトランス構造に異性化することがわかる。イオウ系にくらべてペルオキシド系ではシス濃度の減少が大きい割にトランス濃度の増加は小さい。しかしシス、トランスの相対値の変化（すなわち全二重結合濃度 = 100とした場合のシス、トランス濃度変化）は第7図の通りで、イオウ系の方がややトランス濃度が大きい、イオウ系ペルオキシド系とも大体同じ濃度比で平衡になるようである。

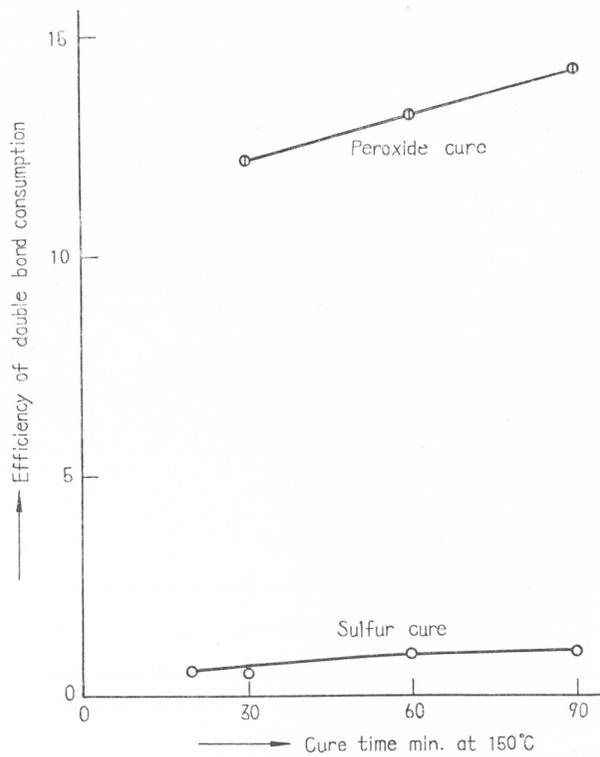
次に二重結合消費効率の加硫時間に対する変化は第8図の通りでありイオウ加硫系では結合イオウ量の0.5~1倍に相当する二重結合しか消費されないが、ペルオキシド加硫系では90分加硫で分解ペルオキシド



第6図 Change of concentration of microstructure during vulcanization  
 — Sulfur cure  
 - - - Peroxide cure



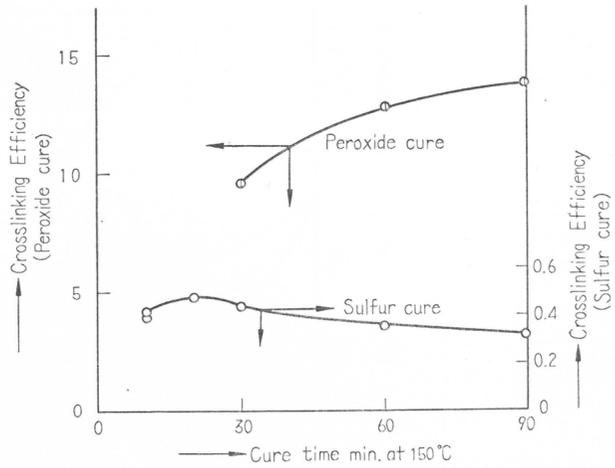
第7図 Change of cis-trans relative concentration



第8図 Efficiency of double bond consumption

の約14倍に相当する二重結合が失なわれている。一方膨潤法による網目間鎖数濃度より求めた橋かけ効率は第9図の通りで、イオウ系では約0.4であるが、ペルオキド系では90分加硫で約14となっており、第2表のごとく文献値に近い値である。

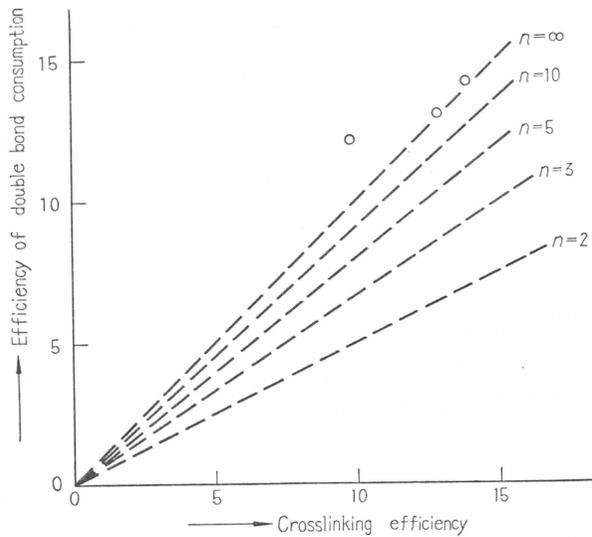
次に加硫度の異なる試料についての二重結合消費効率と橋かけ効率との関係は第10図および第11図の通りである。ペルオキド系において両効率がほぼ等しい関係にあり、両効率とも10以上になることはシスポリ



第9図 Crosslinking efficiency

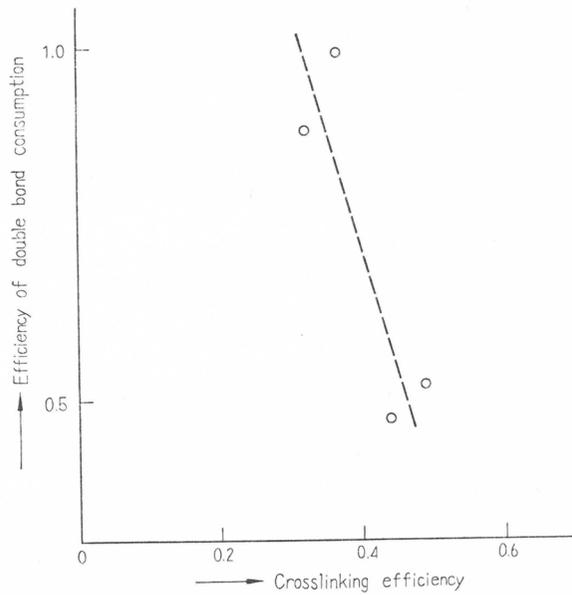
第2表 Crosslinking efficiency of cis-polybutadiene

Vulcanization	Efficiency	
150°C, 90min.	14	$\nu/[RO\cdot]$ , this paper
153°C, 75min.	10.5 <sup>28)</sup>	$(\nu/2)/[ROOR]=\nu/[RO\cdot]$
145°C, 8hrs.	13 <sup>5)</sup>	from $\nu/2[ROOR]-1=12$



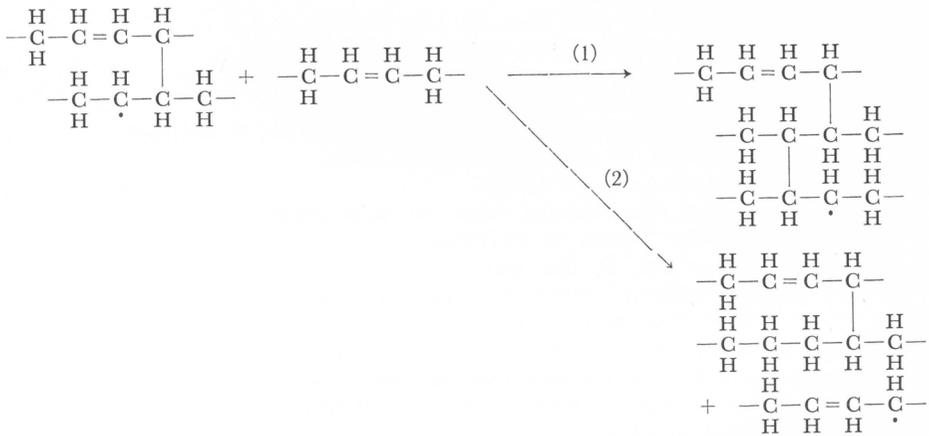
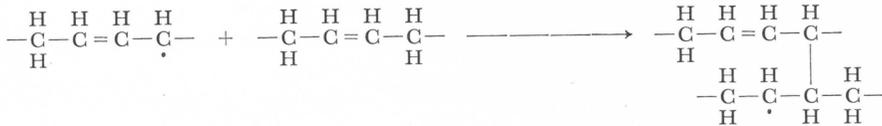
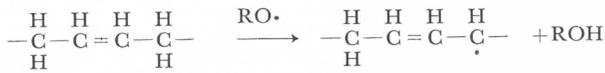
第10図 Relation between crosslinking efficiency and efficiency of double bond consumption in peroxide cure

ブタジエンの加硫が二重結合に対するラジカル付加の連鎖反応によって進んでいることを示して

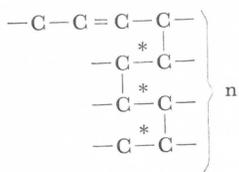


第11図 Relation between efficiency of double bond consumption and crosslinking efficiency in sulfur cure

いる。橋かけ効率の大きいことに対し、次の二つの橋かけ方法が考えられる。



すなわち(1)のように連鎖付加的に進む場合と、(2)のように他のポリマーに連鎖移動する場合が考えられる。



\* : 消費された二重結合

二つの場合について束状橋かけ部の数を  $N$ , それぞれの束を構成する鎖の数を  $n$  とすると, 膨潤で求められる網目間鎖数濃度  $\nu_s$  との間に

$$\nu_s = nN$$

の関係があり, 消費される二重結合量を  $F$  とすると

$$\begin{aligned} F &= N(n-1) = nN(1-1/n) \\ &= \nu_s(1-1/n) \end{aligned}$$

この式から,  $\nu_s$  と  $F$  がわかると  $n$  の大きさがわかる。 $n=2$  のとき(2)に対応し,  $n=\infty$  のとき  $F=\nu_s$  となり, 一般には  $n$  の大きさにより,  $\nu_s$  と  $F$  との関係は  $F=\nu_s$  と  $F=(1/2)\nu_s$  で示される二つの直線の間にあると考えられる。第10図の結果ではバラツキはあるが,  $n=\infty$  の線に近く, (1)のような束状構造になっていると推察される。

一方イオウ加硫系では両効率ともに1以下であり, 連鎖的反応が起こっている可能性は小さいが, 二重結合を消費しない  $\alpha$ -メチレン基の水素の置換反応による橋かけのみならず, 二重結合への付加反応や分子内橋かけ反応あるいは主鎖や橋かけ部の切断により, 二重結合が消費されていることを示している。

なおプレス加硫中に空気中の酸素により酸化されカルボニル基が生成することも考えられるが, 両加硫系ともカルボニル基による赤外吸収は認められなかった。

以上のように ATR 法により加硫中におけるシスポリブタジエンのマイクロ構造の変化の測定が可能であり, イオウ系ならびにペルオキシド加硫系について, シス-トランス異性化が認められた。さらにペルオキシド系で二重結合消費量と網目間鎖生成量とがほぼ比例して大きく, シスポリブタジエンのペルオキシドによる加硫では, 二重結合に対するラジカル付加の連鎖反応で橋かけが進むことを認めた。

## 文 献

- 1) W.F. Bishop, *Rubber Chem. Technol.*, **35**, 536 (1962)
- 2) E.W. Madge, *Chem. & Ind.*, **1962**, 1806
- 3) H. Blümel, *Rubber Chem. Technol.*, **37**, 408 (1964)
- 4) B.A. Dogadkin, AV. Dobromyslova, F.S. Tolstukhina, N. G. Samsonova. *Rubber Chem. Technol.*, **31**, 569 (1958), *ibid.*, **36**, 262 (1963)
- 5) Van der Hoff, *IEC prod. res. develop.*, **2**, 273 (1963)
- 6) J.L. Binder, *Rubber Chem. Technol.*, **35**, 57 (1962)
- 7) J.R. Brown, F.A. Hauser, *Ind. Eng. Chem.*, **30**, 1291 (1938)
- 8) J.T. Blake, P.L. Bluke, *Ind. Eng. Chem.*, **29**, 866 (1937)
- 9) G.S. Whitby, *Synthetic Rubber*, John Wiley & Sons Inc., N.Y. page 290
- 10) G.F. Bloomfield, *J. Soc. Chem. Ind.*, **64**, 274 (1945)
- 11) A.R. Kemp et al, *Ind. Eng. Chem.*, **20** 427 (1928); *IEC Anal. Ed.*, **6**, 52 (1934)
- 12) L.E. Cheyney, E.J. Kelley, *Ind. Eng. Chem.*, **34**, 1323 (1942)
- 13) J. Rechner, *Ind. Eng. Chem.*, **36**, 118 (1944)
- 14) T.S. Lee, I.M. Kolthoff, M.A. Mairs, *J. Polymer Sci.*, **3**, 66 (1948)
- 15) G.A. Blokh, *Rubber Chem. Technol.*, **32**, 628 (1959)
- 16) 水渡英二, 荒川正文, *ゴム協*, **34**, 894 (1961)
- 17) 田中誠之, 川端欣五, 二瓶好正, 鎌田仁, *工化*, **66**, 1571 (1963)
- 18) R.R. Hampton, *Anal. Chem.*, **21**, 923 (1949)
- 19) J.L. Binder, *Anal. Chem.*, **26**, 1877 (1954), *J. Polymer Sci.*, **A1**, 47 (1963)
- 20) R.S. Silas, J. Yates, V. Thornton, *Anal. Chem.*, **31**, 529 (1959)
- 21) D. Morero, A. Santambrogio et al, *Chim. e. Ind.*, **41**, 758 (1959)
- 22) 大塚齊之助, 田中康之, 吉本敏雄, 藤森惇, *高分子*, **13**, 252 (1964)
- 23) P.J. Flory, *J. Chem. Phys.*, **18**, 108 (1950)
- 24) 古川淳二, 山下晋三, 小谷錦三, *ゴム協*, **34**, 162 (1961)

- 25) K. Hummel, G. Schlüter, *Kaut. u. Gummi*, **14**, WT 269 (1961)
- 26) K. Hummel, W. Scheele, K.H. Hillmer, *Kaut. u. Gummi*, **14**, WT171 (1961)
- 27) JIS-K6350, ASTM-D297-55T
- 28) L.D. Loan, *J. Appl. Polymer Sci.*, **7**, 2259 (1963)



# 加硫ゴムの引裂抵抗

古川淳二\*, 山下晋三\*, 小谷悌三\*\*

## 要 旨

加硫ゴムのモジュラス, 伸び, 引張強さは物性論的にある程度解明されている。一方, 实际的に重要な引裂抵抗は複雑な物性であり, その内容が明らかでないばかりでなく, 上記の性質と独立のものか上記の性質の組合せによるものかはっきりしていない。著者は引裂実験では応力分布が均一でないことに着目して, これを組合せた半実験式を誘導したところ実験とかなり合致することを見出した。

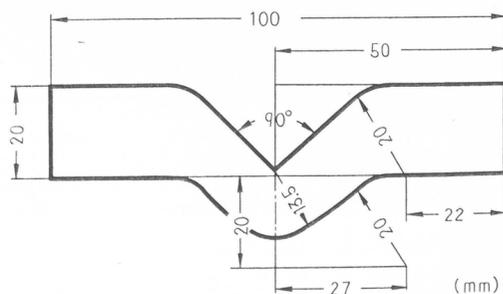
## 1. 緒 言

加硫ゴムの引裂抵抗は重要な物性であるが, その内容は複雑である。その大きさはモジュラス, ( $E$ ), 伸び ( $l_0$ ), 引張強さ ( $T_0$ ) の各々と一部平行関係があるが, 実際にはこれらが組合わさって表わされる物性であるか, またはそれら以外の物性も関与するのか明らかでない。この複雑さの一つの原因は歪が不均一に働いていることにありと考えられる。さて, JIS-K-6301 または ASTM-D-624-54 には, 指定試料の形状ならびに測定法について理論的根拠はなく複雑な要素を持つと記されている。一方, simple tear, shear tear に関してはかなりの研究がなされている。Handler<sup>1)</sup> や Greensmith<sup>2)</sup> は負荷状態の試料における応力分布を実験的に求め, ノッチから離れると急激に歪が減少することを認めた。また Angioletti<sup>3)</sup> や Andrews<sup>4)</sup> は光弾性および厚み測定からゴムの shear tear による応力集中を測定し, 応力がノッチからの距離  $x$  とエネルギーパラメータ  $T$  との関数として示されている。しかし, 引裂抵抗とゴムの引張試験結果との関係は検討されていない。

従来より, 引裂抵抗は引張強さ  $T_0$  または抗張積 ( $T_0 \cdot l_0$ ) と平行的であるといわれるが, その関連性はきわめて悪い。その原因は応力分布を考慮していないためと考えられる。そこで本報では, かんたんな仮定を考慮した上で, 応力-伸張曲線と引裂抵抗との関係を検討し, 切断時伸び率および引張強さより引裂抵抗を近似的に求める手段について論じた。

## 2. 計 算 方 法

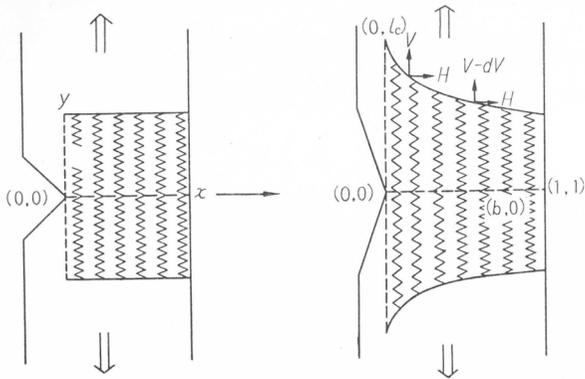
本報での引裂実験には, 第1図に示したような引裂試料を用いた。引裂抵抗測定中の応力分布として, 第2図に示したモデルを考えた。Secant Modulus,  $E$  のバネを一樣につけたヒモの一端を引張方向に引き上げる。第2図に示したように, 引き裂かれる一端の伸び率が切断時伸び率 ( $l_c$ ) に達した時の伸び方向の力 ( $V$ ) の総和が引裂抵抗に等しいと考え



第1図 JIS B type cutter

\* 合成化学教室

\*\* 日本合成ゴム(株)



第2図 Schematic illustration for stress distribution in a specimen

る。図中、 $V$  は  $P(x, y)$  点における  $y$  方向の力、 $Q(x+dx, y+dy)$  点におけるその値を  $(V-dV)$ 、 $H$  を各点における水平分力とする。

第3図に、カーボンブラック配合シスポリブタジエンゴム (BR) およびステレン-ブタジエンゴム (SBR) の応力-伸張曲線の一例を示した。室温においては天然ゴム (NR) の応力-伸張曲線は第3図の曲線(3)(4)に示したようになることが多いが、測定温度を上げると他の合成ゴムの曲線様式に近くなった。このように室温近くで測定し

た NR を除いて、Secant modulus を  $E$  とすると近似的に応力  $V$  は次式で示される。

$$V = Ey \tag{1}$$

第2図より

$$-dV = Hd(dy/dx) \tag{2}$$

したがって

$$Hd(dy/dx) = -Edy \tag{3}$$

(3)式を積分して、(4)式を得る。

$$dy/dx = -E(y+c_1)/H \tag{4}$$

$y$  が 0 に近づくとき  $(dy/dx)$  は 0 に近づく。故に(4)式の積分定数  $c_1$  は 0 である。(4)式を積分して

$$y = \exp(-E(x+c_2)/H) \tag{5}$$

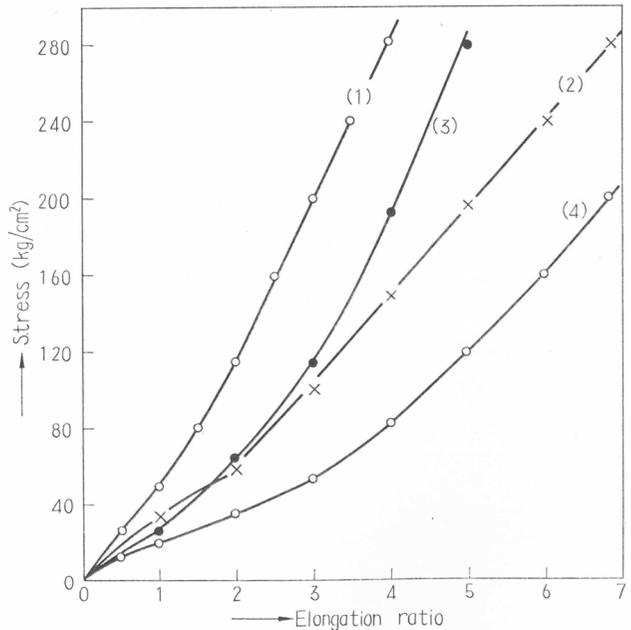
$x=0$  で  $y=l_0$  であるから

$$c_2 = -H(\ln l_0)/E \tag{6}$$

(5), (6)式から、(7)式を得た。

$$y = l_0 \exp(-Ex/H) \tag{7}$$

(7)式は  $E$  が大きくなると、歪分布が狭くなり応力集中度の大きいことを示している。第4図に BR 加硫物の引張り試験結果 ( $l_0=5.5$ ,  $E=7.2\text{kg/cm}^2$ ,  $H$  は  $76\text{kg/cm}^2$  と仮定)を(7)式に代入して得た曲線と歪分布の実測値との関係を示した。ここで  $x$  は試料巾に対するノッチ(0, 0)よりの距離の比である。切断時伸びの大きい NR では両者の間にかかなりの差があるが、切断



第3図 Stress-strain curves of rubber vulcanizates

- (1) SBR+HAF 50 phr.
- (2) BR+Nipil S 50 phr.
- (3) NR+HAF 30 phr.
- (4) NR+Nipil S 30 phr.

時伸び率の小さいゴムでは大体一致することを認めた。前者における差はゴムに(1)式を適用したためであろう。

引裂抵抗  $F$  は伸張方向の力  $V$  を積分することにより得られる。ノッチの反対側においては、伸張に伴ない圧縮力が作用し、 $V < 0$  の点が存在した。しかしその負の値は正の値に比べて小さいので、積分を  $V \geq 0$  の部分に限定した。全巾に対するノッチからこの転移点までの距離の比を  $b$  とすると、光弾性の測定から第5図に示すように  $b$  とノッチでの伸び率  $y_0$  との間に直線関係の成立することがわかった。すなわち、JIS-K-6301-B型、ASTM-D-624-54 C型試料では

$$b = 0.38 + 0.35y_0 \quad (8)$$

が成立する。従って、

$$\begin{aligned} F &= \int_0^b E_y dx \\ &= E l_c \int_0^b \exp(-Ex/H) dx \\ &= H \cdot l_c [1 - \exp(-Eb/H)] \end{aligned} \quad (9)$$

ただし、 $H$  は  $P, Q$  点における水平分力である。(9)式より、引裂抵抗を求める場合、更に  $H$  を求める必要がある。 $H$  を実測することはかなり困難であるので、その垂直方向の成分  $V$  の極限值、すなわち引張強さ ( $T_s$ ) と比例すると仮定すると、

$$H = aT_s \quad (10)$$

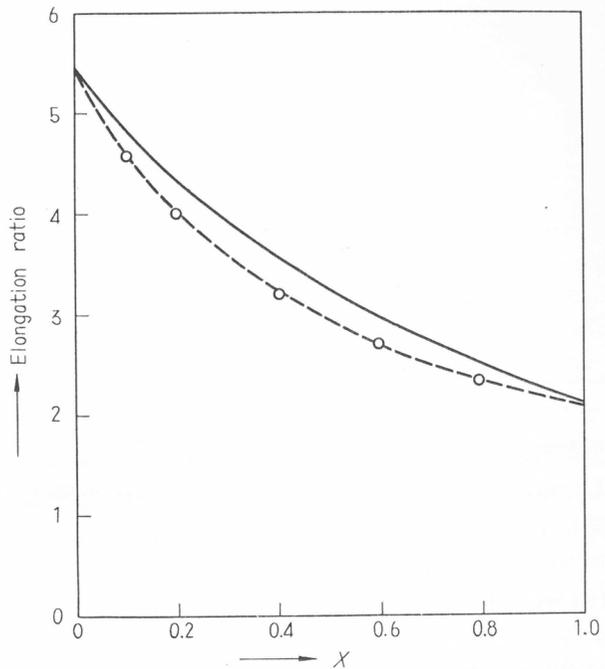
したがって引裂抵抗  $F$  は

$$F = a \cdot T_s \cdot l_c [1 - \exp\{(0.38 + 0.35l_c)E/a \cdot T_s\}] \quad (11)$$

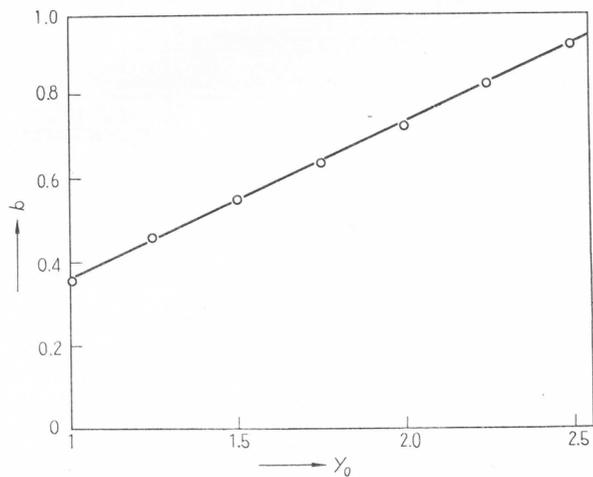
で示され、 $a$  は実験の結果、約0.38であることがわかった。このようにして

$$F = 0.40T_s \cdot l_c [0.95 - \exp(-1/l_c)] \quad (12)$$

を得た。



第4図 Relation between equation (7) and experimental data  
 — Calculated  
 -o- Experimental



第5図 Relation between applied strain at the notch,  $y_0$  and inversion point on  $x$  axis,  $b$ .

## 3. 実験方法および結果

第1表 使用ゴムおよび過酸化合物配合量

ゴムの種類	商品名	過酸化合物 (phr)
天然ゴム (NR)	ペールクレープ #1	1.0
シスポリブタジエン (BR)	JSR-BR01	0.3
低シスポリブタジエン (BR)	ジエン 35	0.3
エチレン-プロピレンゴム (EPR)	Dutral NC	1.2
エチレン-プロピレン三元共重合体(EPT)	Royalene #301	1.2
スチレン-ブタジエンゴム (SBR)	JSR #1502	0.5
ニトリルゴム (NBR)	Nipol #1042	—

引裂抵抗の実験に用いたゴムの種類を第1表に示した。過酸化合物架橋をする場合には第1表に示した量のジクミルペルオキシドを配合し、160°Cで適当時間プレス架橋した。カーボンブラック、炭酸カルシウム、シリケートなどの充てん剤を10~60重量部添加した加硫ゴムはイオウ加硫促進剤を用いて調製された。得られた厚さ 2~3mmの加硫シートより JIS-K-6301-b 型または AS TM-D-624-54-C 型の試料を得た。また試料中の引裂抵抗におよぼす作用を検討するために、ノッチの形を変えることなく、充填剤配合 BR の試料巾を変えて引裂抵抗を20°Cで測定した。その結果を第6図に示した。

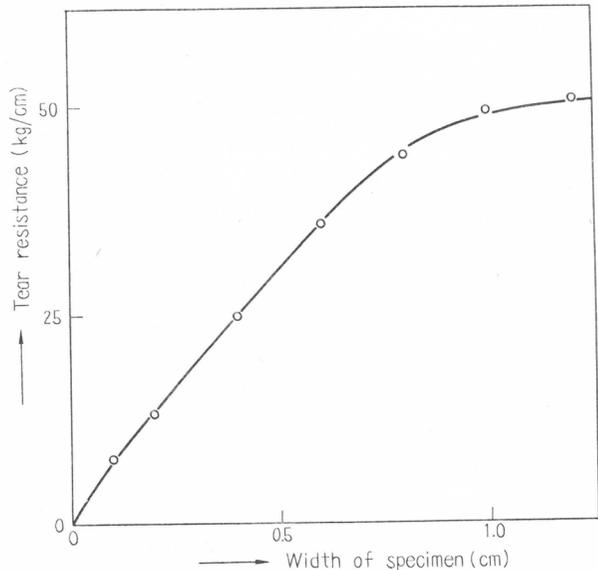
第6図の実線は、試料巾を  $\omega$  で表わすと

$$F = 0.40 \times 200 \times 5.5 \{1 - \exp(-7.2\omega/76)\}$$

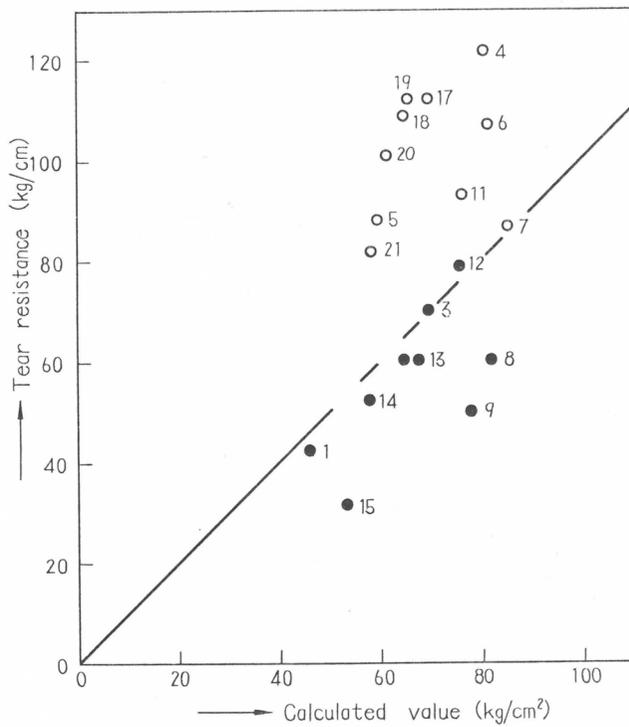
の曲線を示す。第6図のように、上式と実測値が近似的に同傾向にあることがわかった。すなわち、試料巾は(12)式において  $b$  にのみ影響すると考えられた。しかし天然ゴム (NR) を室温以下で測定した場合には、この関係は成立せず、もっと複雑な要因を持っているように思われた。

次に NR, SBR, BR, NBR の20°Cまたは25°Cでの引張り試験結果を(12)式に代入して得た計算値と JIS 法による引裂抵抗の実測値との関係を第7~10図に示した。第7図のように Knotty tear をする試料に対し

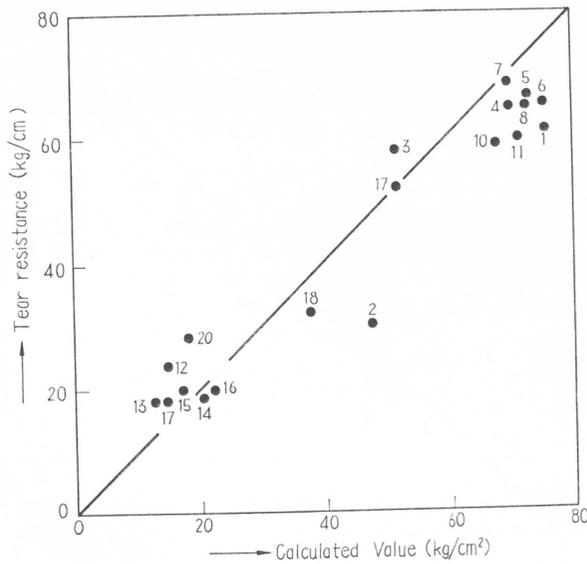
ては(12)式は実測値に合致しない。この原因には、(1)応力-伸張曲線が(1)式で近似されないこと、(2)伸びと直角方向の応力を一定としたこと、(3)試料の収縮力を考慮していないこと、および(4)ノッチの角度を考慮していないことなどが考えられる。一方、合成ゴムでは第8~10図のように(12)式が引張り試験結果から引裂抵抗を類推する場合のかなり信頼性のある尺度であることがわかった。



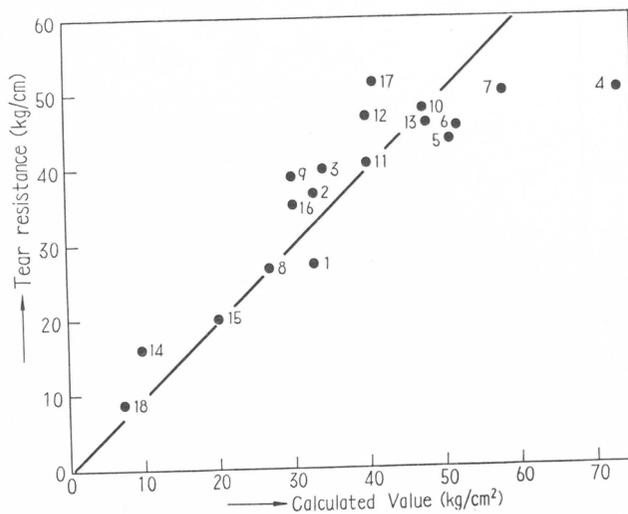
第6図 Tear resistance as a function of width of specimen with a standard notch



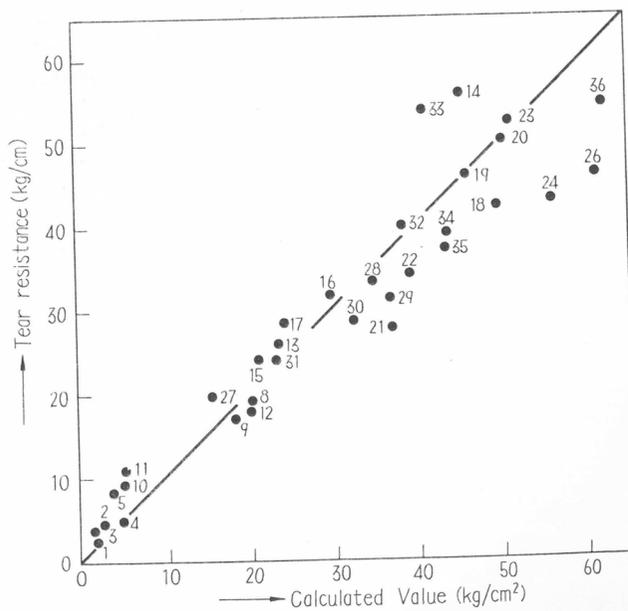
第7図 Observed and calculated values of tear resistance at 20°C (NR)  
○ knotty teared sample



第8図 Observed and calculated values of tear resistance at 20°C (SBR)



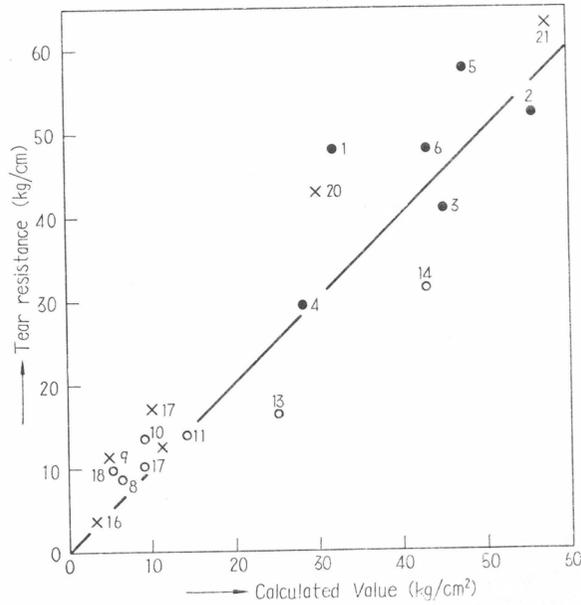
第9図 Observed and calculated values of tear resistance at 20°C (NBR)



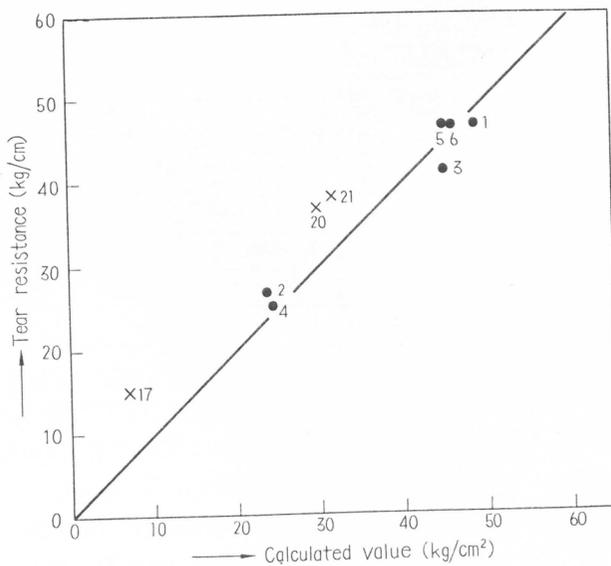
第10図 Observed and calculated values of tear resistance at 25°C (BR)

以上の実験は20°Cでなされたが、40°C、60°Cおよび80°Cでも同様な実験を行なった。室温では(1)式で近似されない試料も温度を高めると次第に(1)式に近づくことが認められた。また温度を高めるといずれの試料も knotty tear をしないようになった。

40~80°Cでの引張り試験結果を(12)式に代入して得た計算値と同温度での引裂抵抗の実測値の関係を第11~13図に示した。これらの図で示されるように、高温では、NR に対して(12)式が近

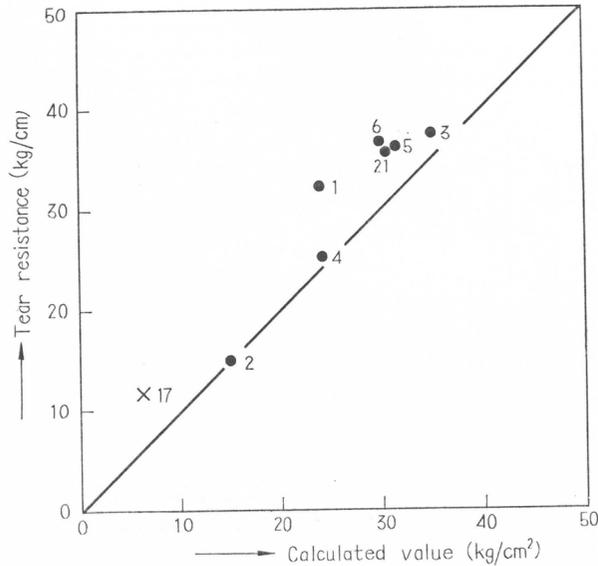


第11図 Tear resistance and calculated value of rubber at 40°C  
 ● NR ○ SBR × BR



第12図 Tear resistance and the calculated value of rubber at 60°C  
 ● NR × BR

似的に適用されることがわかった。このことから考えて、knotty tear をする試料に対して、(12)式が適用されない最大の原因はその試料の応力—伸張曲線を(1)式で近似した点にあると考えられた。



第13図 Tear resistance and the calculated value of NR and BR at 80°C  
● NR    × BR

#### 4. 結 論

引裂抵抗を(12)式のように、引張強さおよび切断時伸び率の関数として示した。また BR, SBR, NBR, EPT および EPR の充填剤配合ゴムの引張試験結果を(12)式に代入して得た値が引裂抵抗の実測値と比例関係にあることがわかった。NR の knotty tear をする試料に対しては(12)式は適用されず、その主な原因として NR の応力—伸張曲線を(1)式で近似したためと考えられる。

#### 文 献

- 1) P. Kainradl and W. Handler, *Rubber Chem. Technol.*, **33**, 1438 (1960)
- 2) H.W. Greensmith, *J. Appl. Polymer Sci.*, **3**, 183 (1960)
- 3) A. Angioletti, *Rubber Chem. Technol.*, **29**, 753 (1956)
- 4) E.H. Andrews, *Proc. Phys. Soc., (London)*, **77**, 483 (1961)

# ポリ塩化ビニルの光化学

西 島 安 則\*

## 1. 緒 論

ポリ塩化ビニル (PVC) を紫外線で照射すると次第に黄色に変化し、また温度が高いほど変色が著しいことはよく知られている。電子線やガンマ線など高エネルギー放射線で照射するときも、加熱によって黄色や赤紫色に変色することが観察されている<sup>1-5)</sup>。これらの反応は、照射によって分子鎖上に生成した遊離ラジカルで開始される脱塩酸反応として理解され、またその変色は分子鎖に沿って起る脱塩酸によって形成される共役二重結合連鎖(ポリエン)の長さとその分布によって色調が支配されると考えられる。

最初、この PVC の紫外線照射による発色が照射光源の種類と照射温度によって、時には淡黄色から黄褐色、あるいは青紫色や赤紫色と著しく変化することに注目し、照射光源のエネルギー波長分布および照射温度あるいは照射後の熱処理温度の影響を詳しく調べた。

まず、このポリエン生成の光化学反応が、照射光源のエネルギー分布特に短波長紫外外部と近紫外外部の強度比に著しく影響されることが判明した。これは、2000Å以下の短波長紫外線によって反応が開始されるが、そのときに生成する中間生成物は近紫外線によって崩壊されやすく、したがって近紫外線照射によってポリエンの生成や成長が妨害されることによるものである<sup>6)</sup>。また一方、ポリエンの成長反応は反応温度が PVC 試料のガラス転移温度以上になると顕著に促進されることが見出された。これは、固体中の PVC 分子鎖の運動がポリエン鎖への構造変化を支配しているためで、照射温度あるいは照射後の熱処理温度によってポリエン成長反応を制御することが明らかとなった<sup>7)</sup>。つぎに、この PVC から光化学的にポリエンを生成する反応を、あらかじめ一軸配向された PVC に適用し、強い光学的異方性をもつ配向ポリエンを得ることに成功した<sup>8,9)</sup>。このことは、この反応によって生成するポリエンが元の PVC 分子鎖に沿った線状共役二重結合連鎖であることを証明すると共に、この方法で安定な光学的異方性の高分子皮膜の作製が可能であることを示している。さらに、短波長紫外線照射によってのみ開始されるこの反応を近紫外線によっても可能にするための増感光学反応についても研究を進め、特にベンゾフェノンが有効な増感剤となることを見出した<sup>10)</sup>。これによって、反応をエネルギー効率のよい2500~3600Åの領域の光で高収率で行なうことができるようになった。

この報告では、これら PVC から光化学的にポリエンを生成する反応に関する一連の研究結果について述べる。

## 2. 紫 外 線 照 射

まず、予備実験として、石英プリズム分光器を用いて、10W低圧水銀灯光源よりの光を分光し、そのスペクトル像の位置に PVC 皮膜を置いて露光し、その照射皮膜を加熱(約100°C)すると、1849Åの輝線の位置は明らかに赤褐色に着色するが他の輝線の位置は長時間照射(約50時間)後も変色は認められず、この反応の開始は2000Å以下の短波長紫外線によってのみ起ることが認められた。単色光の照射光を用いない場合も、したがって、低圧及至は中圧水銀灯を光源とするときは照射後加熱によって変色するが、高圧水銀灯では反応は見られない。なお、照射後加熱でなく、100°C程度に PVC 皮膜を加熱時に照射する場合にも短波長紫外線照射では同様に赤褐色あるいは

\* 高分子化学教室

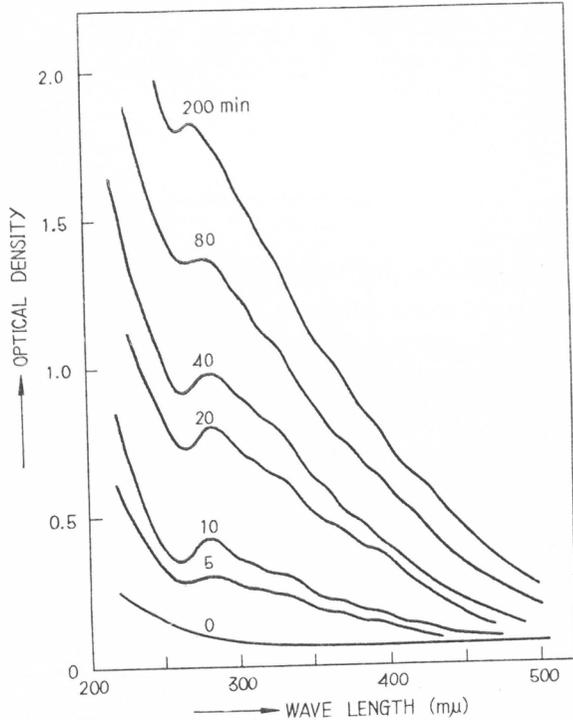
は赤紫色への変色で認められる。後で詳しく述べるが、加熱のみによる PVC の変色は大体  $150^{\circ}\text{C}$  以上で認められ、その色調は照射および加熱の場合とは著しく異なり黄褐色である。

以下の定量的な実験において、紫外線照射には  $10\text{W}$  低圧水銀灯光源を、近紫外線照射には  $100\text{W}$  高圧水銀灯光源を用いた。また必要に応じて、単色光照射のために回折格子型単色光分光器を並用した。スペクトルの測定には、自記式分光光電光度計を用い、種々な温度でスペクトルを測定するために、その試料室は加熱窒素気流で  $250^{\circ}\text{C}$  まで温度調節できるように改造した。PVC 皮膜は常法によりシクロヘキサノンあるいはテトラヒドロフラン溶液からガラス板上に製膜した。ここで述べる実験には、主として日本カーバイド社の市販 PVC を用いた。ただし、皮膜中の溶媒抽出は真空系を用いて入念に行なった。

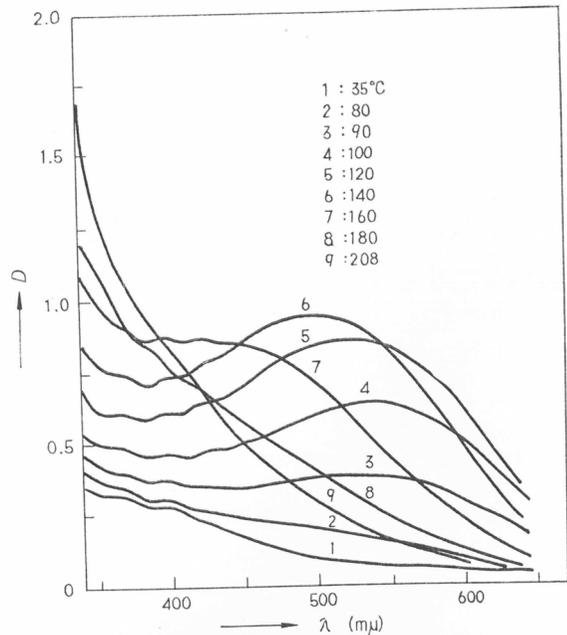
室温での短波長紫外線照射による PVC 皮膜の吸収スペクトル変化を第 1 図に示す。照射と共に  $280\text{m}\mu$  に新しい吸収の増加が見られ、長時間の照射では、小さい吸収ピークをもつ広い吸収帯が可視部に至る長波長側へ増加して来る。PVC 皮膜は淡黄色に着色する。この状態では赤外線吸収スペクトルでもエチレン基の生成が見られるが、これは比較的短い 3 乃至 5 程度の共役二重結合をもつポリエンが光化学的に脱塩酸によって形成されたことを示す<sup>6,8)</sup>。

### 3. 温度効果

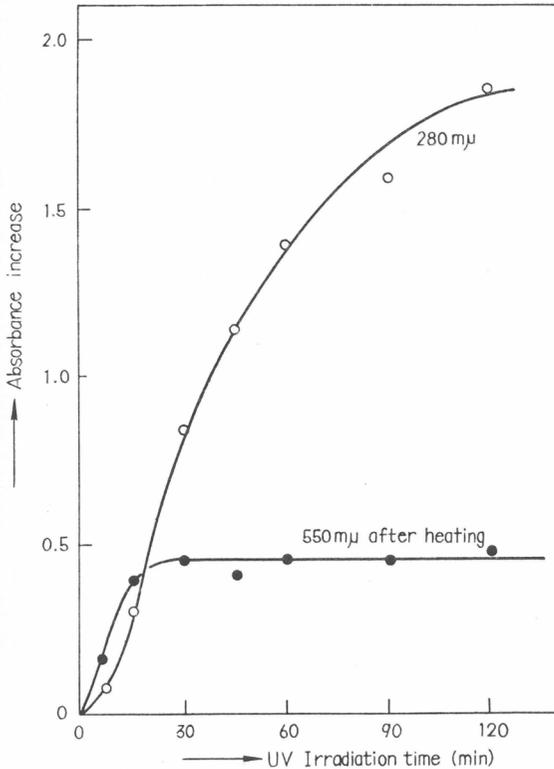
室温で紫外線照射した PVC 皮膜を加熱すると  $100^{\circ}\text{C}$  付近から顕著な赤紫色の発色が認められるが、その加熱による吸収スペクトルの変化を第 2 図に示す。紫外線照射試料を加熱すると約  $80^{\circ}\text{C}$  から  $550\text{m}\mu$  付近に極大値をも



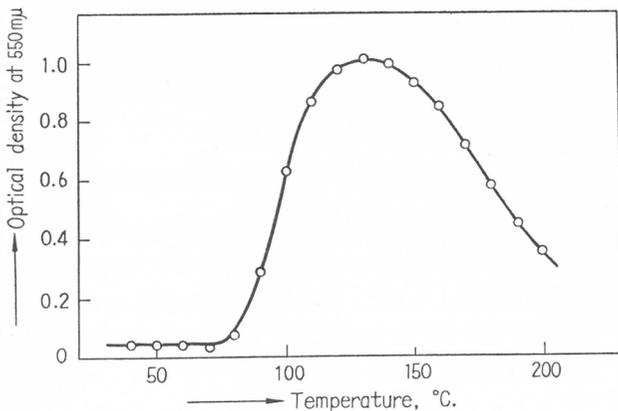
第 1 図 紫外線照射による PVC 皮膜の吸収スペクトル変化



第 2 図 紫外線照射 PVC 皮膜の加熱による吸収スペクトル変化



第3図 紫外線照射(室温)による 280m $\mu$ の吸収増加および照射後加熱(100 $^{\circ}$ C)による550m $\mu$ 吸収増加と照射時間の関係



第4図 紫外線照射 PVC 皮膜の550m $\mu$ の吸収と加熱温度の関係

つ広い吸収帯が現われ、温度の上昇と共に吸収が増加する。紫外線照射による280m $\mu$ での吸収増加と、その試料を100 $^{\circ}$ Cに加熱したときの550m $\mu$ での吸収増加を、照射時間に対して第3図にプロットした。この実験の条件では約10分の照射で加熱後の550m $\mu$ の吸収増加は最大値に達し、それ以上の照射では280m $\mu$ での吸収増加は照射時間と共に増大するが、加熱後の550m $\mu$ の吸収は飽和値に達している。

一方、10分間室温で紫外線照射したPVC皮膜を種々の温度に加熱したときの550m $\mu$ での吸収と加熱温度との関係は第4図に示すように、75 $^{\circ}$ C付近から吸収増加がはじまり、130 $^{\circ}$ C付近にて最大値に達する曲線を示す。この発色のはじまる温度は丁度試料のガラス転移温度に相当し、この他に、-30 $^{\circ}$ Cおよび-70 $^{\circ}$ Cにて低温重合したPVC試料についても同様の実験を試みたが、矢張りそれぞれの試料のガラス転移温度近傍より発色のはじまることが認められた<sup>7,8)</sup>。

生成ポリエン連鎖の長さは、この550m $\mu$ 附近の可視部吸収スペクトルから推定すれば<sup>11)</sup>、共役二重結合の数にして20乃至25となる。ポリエンの長さに相当の分布があることから吸収スペクトルは明確な微細構造を示さないが、室温照射によって生成した3~5の共役二重結合の短いポリエンが加熱によってこのような長鎖長のポリエンに成長することは極めて興味あることである。蛍光法による固体中での高分子鎖の運動測定の結果と合わせて考察しても明らかなように<sup>12~14)</sup>、このポリエン成長のはじ

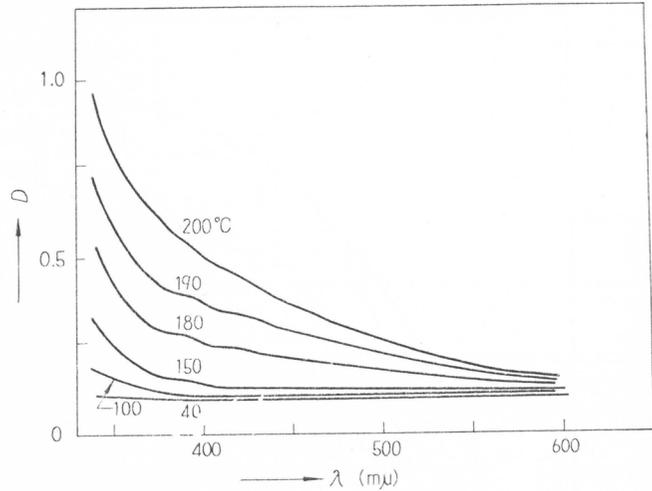
まる温度は相当大きな分子鎖セグメントの運動が見られる温度範囲に相当する。一重結合連鎖のPVC分子鎖構造から共役二重結合連鎖のポリエン鎖への構造転換はこのような分子鎖セグメントの運動が可能になってはじめて起り得るものと考えられる。この分子鎖の運動と構造転換の関係は現在、より厳密な条件下で合成されたPVCおよびポリ臭化ビニル(PVBr)について研究が進

められている。

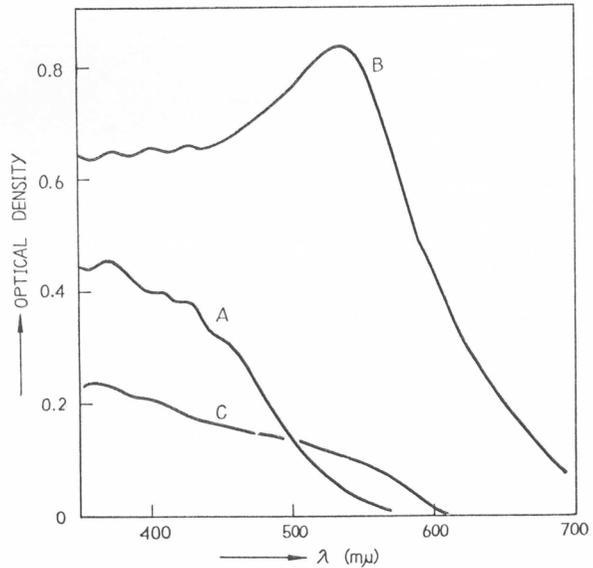
第3図に見られる、長時間照射に対する加熱後の550  $m\mu$  における吸収の飽和現象は、照射紫外線が試料皮膜の表面の薄層で完全吸収されること、および、PVC分子鎖間架橋が照射と共に増加することから、長時間紫外線照射はポリエーレン鎖の成長を妨げる因子を増加し、長鎖長ポリエーレン濃度が一つの平衡飽和値になることを示している。また、第4図にも示されているような、高温加熱による長鎖長ポリエーレン濃度の低下は、PVCの熱分解が150°C近傍から顕著になることから、同じポリエーレン鎖成長が、熱分解による架橋や二重結合の生成によって妨害されることを示している。比較のために、未照射PVC皮膜の単なる熱分解による吸収スペクトルの変化を第5図に示す。短い共役二重結合連鎖が150°C以上の加熱によって生成することが示されている。照射試料においても第2図に見られるように180°C以上の加熱では、熱分解効果が優先して、吸収スペクトルは熱分解によるスペクトルに近似して来る。

#### 4. 近紫外線再照射効果

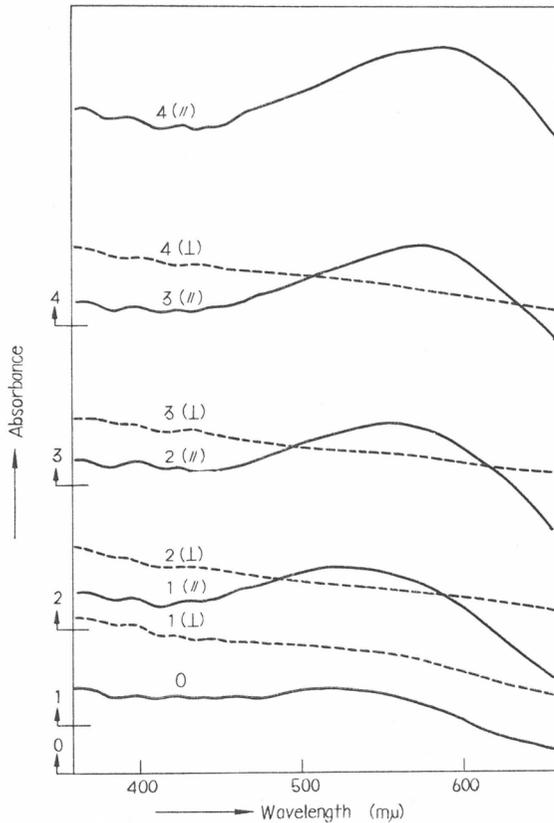
前項に述べたように、紫外線照射試料を加熱するとポリエーレンの成長による発色が見られるが、紫外線照射後にさらに空气中で近紫外線で照射する場合には、加熱による顕著な発色は見られない。第6図に紫外線照射(A)、紫外線照射後加熱(B)および、紫外線照射後近紫外線(365 $m\mu$ )で再照射し加熱(C)の三試料の吸収スペクトルを示した<sup>6,8)</sup>。近紫外線による空气中での再照射効果の反応機構は未だ明らかではないが、紫外線照射によって生じた短いポリエーレンラジカルが近紫外線再照射時に酸化されて消滅し、加熱によるポリエーレン鎖の成長が見られないものと考えられる。緒論で述べた照射光源のエネルギー波長分布による発色状態の相異は、ポリエーレンラジカルの生成と消滅の両反応が、紫外部と近紫外部のエネルギー相対強度によって支配されることによることが明らかである。ESRによるこの反応機構の解明がなされつつある。



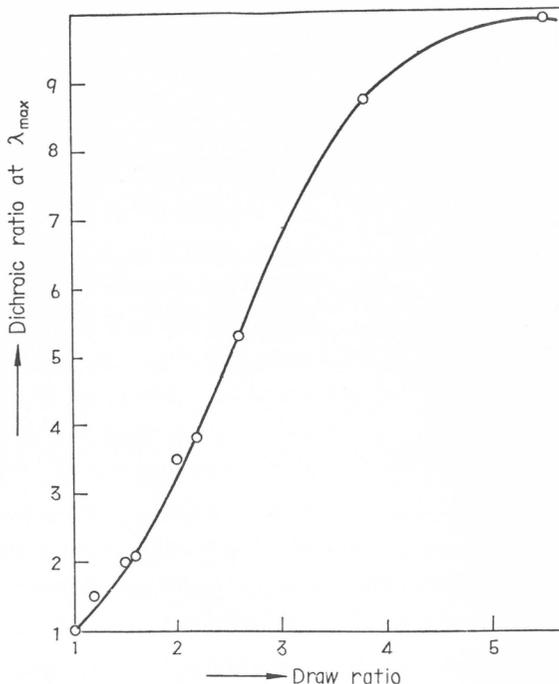
第5図 PVC皮膜の熱分解による吸収スペクトルの変化



第6図 紫外線照射PVC皮膜の近紫外線再照射効果



第7図 配向 PVC 皮膜から生成したポリエンの偏光吸収スペクトル

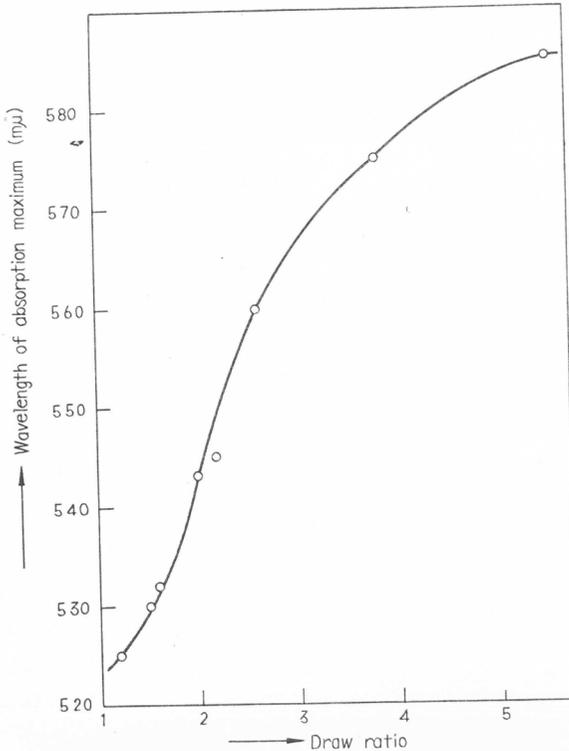


第8図 配向ポリエンの二色比と試料延伸倍率の関係

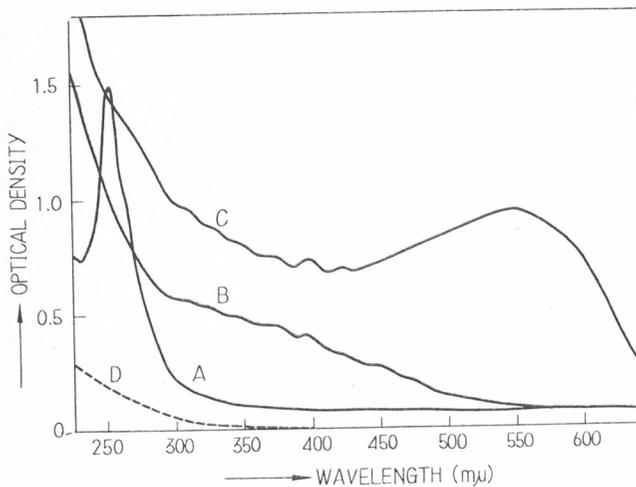
### 5. 配向効果

これまで述べて来たようなポリエー生成の光化学反応を配向 PVC 皮膜に適用すれば、配向した PVC 分子鎖に沿ってポリエー鎖が成長し配向ポリエー皮膜が形成される。ポリエーの構造から見ても明らかなように、そのような配向ポリエーは強い光学的異方性を示す。第7図に種々の延伸倍率に延伸配向した PVC 皮膜を低圧水銀灯で室温で5分間照射後 100°C で10分間加熱した試料の偏光吸収スペクトルを示す。実線は配向方向に平行な電気ベクトル(//)をもつ偏光の吸収、点線は垂直な電気ベクトル(⊥)をもつ偏光の吸収を示す。之の PVC 皮膜の延伸倍率は、スペクトル 0, 1, 2, 3, 4 それぞれ、1, 1.5, 2.6, 3.8, 5.5である。長波長測の吸収極大値の波長における二色比と延伸倍率の関係を第8図に示す<sup>9, 10)</sup>。最大延伸倍率での二色比は10に近く、可視光に対する安定な高分子偏光膜となる。興味あることは、長波長測の吸収極大の波長が第9図に示すように、延伸倍率と共に長波長に移動し、またその吸収率が高くなることである<sup>9, 10)</sup>。これは PVC 分子鎖の一軸配向によって、照射後の加熱によるポリエーの成長が平均としてより長鎖長に進むことを意味するが、無配向分子鎖に較べて配向分子鎖の方が分子内架橋などによる線状ポリエー成長を妨害する因子が少ないこと、および面内ジグザグ構造に近い conformation をもった PVC 鎖の方がポリエーの成長が容易であることなどがその理由として考えられる。これらのポリエー成長機構については、ポリエーの成長速度の配向度および温度依存性の測定結果と合わせ検討中である<sup>10)</sup>。

今一つ、この配向ポリエーに関して興味ある観察は、そのポリエー皮膜が365 mμ の光で励起されたとき 450mμ 乃至 500mμ に最大値をもつ螢光を発光し、そ



第9図 配向ポリエチレンの吸収極大波長と試料延伸倍率の関係



第10図 ベンゾフェノン増感剤を含む PVC 皮膜の近紫外線照射および熱処理による吸収スペクトル変化

を第10図に示す。スペクトルA, B, Cはそれぞれ元の試料、照射後、および、照射後100°Cで熱処理した試料の吸収スペクトルである。スペクトルDは比較のために、ベンゾフェノンの*n*-ヘキサン溶液を同様に照射した後の溶液吸収スペクトルである。255m $\mu$ に極大値をもつベンゾフェノンの吸収は照射によって消滅し、同時に短鎖長のポリエチレンの生成が見られる。この照射は前述の直接光化学反応の場合と同様に加熱によってポリエチレンの成長が見られ可視部の吸収は急激に増加

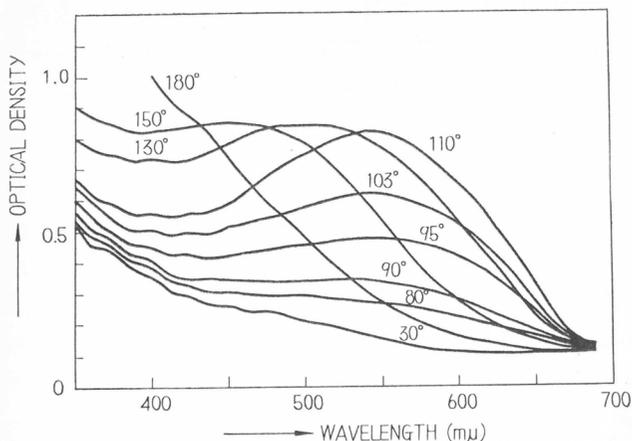
の蛍光の偏光強度成分の角度分布が元のPVC皮膜における分子配向を示すことである<sup>9)15~18)</sup>。この蛍光性成分が何であるかは判明しないが、元のPVC分子鎖に沿った蛍光発光軸をもつことは確かであり、複雑なPVCの延伸配向挙動<sup>17)</sup>を直接蛍光法で観察する一つの方法となり得る。この蛍光発光についてはなほ研究中である。

## 6. 増感光化学反応

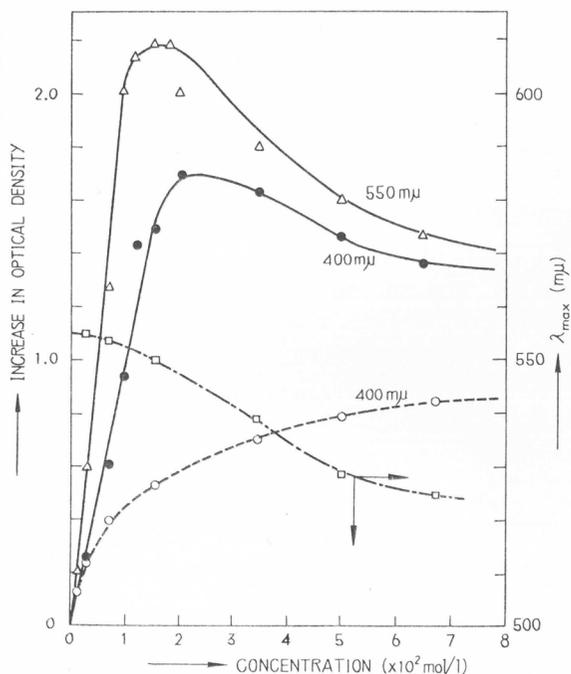
短波長紫外線照射によって開始される上述のポリエン生成反応は系の単純さやその光化学的な波長特性から反応機構の基礎的研究や応用の面でも重要な特長をもつものであるが、PVCの皮膜表面の薄層でのみ反応が起ること、および2000Å以下の短波長紫外線光源の効率の低さや分光の困難なことなどから、より広範囲な応用のためにも近紫外線で開始できるような増感光化学反応の開発が望ましい。この目的のために、種々な増感剤が

検討された。その中で最も有効な水素引き抜き性の増感剤の一つとしてベンゾフェノンを挙げることができる<sup>10)</sup>。

常法によって調製したPVC皮膜をベンゾフェノンのアセトン溶液中に浸漬して、ベンゾフェノンを皮膜中に導入して試料とした。照射光としては254m $\mu$ 、313m $\mu$ および365m $\mu$ の水銀輝線を高圧水銀灯光源よりの光から単色光分光器および単色光フィルターを用いて分光した。ベンゾフェノン増感剤を含むPVC皮膜の室温照射および熱処理による吸収スペクトル変化



第11図 ベンゾフェノン増感剤を含むPVC皮膜の照射後の熱処理温度と吸収スペクトルの関係



第12図 ベンゾフェノン増感剤濃度と照射および加熱によるスペクトル変化との関係

し、550 $\mu$ 付近に大きな吸収極大を示す。

照射後の熱処理温度と吸収スペクトルの変化の関係は第11図に見られるように、直接光化学反応の場合と同様、試料皮膜のガラス転移温度近傍まで加熱したときから長鎖長ポリエンの生成が見られ、温度上昇と共にポリエンは成長する。150°C以上の加熱ではPVCの熱分解の影響によってポリエン鎖の平均長はかえって短くなる。PVCの分子配向の効果についても直接反応の場合と全く同様のことが観察された。

ベンゾフェノン増感剤濃度の影響は第12図に示す。ここでは、種々な濃度のベンゾフェノンを含むPVC皮膜を254 $m\mu$ の励起光で30分室温照射したときの400 $m\mu$ の吸収増加を点線で示し、その照射試料を100°Cで熱処理したときの400 $m\mu$ および550 $m\mu$ での吸収増加を実線で示してある。なお同じ図に長波長吸収極大の波長を鎖線で示した。照射による短いポリエン鎖の生成はこの範囲の増感剤濃度では濃度と共に増えるのが、加熱後の長いポリエン鎖の成長は増感剤濃度が0.01mole/l程度で最大に達し、より高い増感剤濃度ではむしろ低下している。このことはまた、吸収極大の波長が増感剤濃度の増加と共に短くなっていることでも示されている。

この0.01mole/l以下の増感剤濃度では、照射によるベンゾフェノンの消失とポリエンの生成が直接比例関係にあることが

見られた。なお、ベンゾフェノンの光分解の量子効率は空气中、窒素気流中を問わず、この実験の波長領域では常に1であることが観察された。

直接光化学反応および増感光化学反応の機構については、より厳密な基礎実験が現在進められている。直接反応では紫外線照射によるCl $\cdot$ の遊離とこのCl $\cdot$ によるPVCからの水素の引き抜きが主な反応開始機構と考えられるが、増感反応では、励起ベンゾフェノンの三重項状態が水素を引き抜きケチルラジカルとなり、PVC分子鎖に遊離ラジカルを作ることが主な開始機構と見られる。なお、このようにして生成したPVC分子鎖上の遊離ラジカルの寿命は極めて短い、ラジカルが隣の炭素についているClを活性化し、脱塩酸が鎖に沿って進行したときにできるポ

リエラジカルは長い寿命を持つことが観察されている。照射後の加熱に伴うポリエンの成長はこのような短いポリエラジカルから進行するものであろう。紫外線照射後冷暗所に数日間放置した PVC 皮膜でも、加熱すると同様にポリエン成長による発色が見られる。これら開始ラジカルの ESR による決定とそれぞれの寿命測定は今後の研究にまたねばならない。

## 7. 結 論

以上、PVC の光化学反応についての当研究室での研究経過を述べた。比較的単純な光化学的脱塩酸反応ではあるが、高分子固体での光化学反応の一典型として多くの興味ある反応機構を含んでいることが注目される。なおこのポリエン生成反応を積極的に応用することによって、耐熱性高分子への改質、安定な光学的異方性高分子皮膜の製造、あるいはさらに高分子半導体の開発と多くの面での発展が期待されるものである。反応機構の基礎的な研究、ポリエンの諸物性の測定については現在仕事を進めつつある。

なお、この一連の研究は、高殿純雄君との共同研究によつて始められ、その後奥章祐君、足達圭吾君、梅香家鎮君らの協力によつて進められ、現在、山本雅英君を中心に矢野誠君、西本忠史君らの共同研究で行なわれている。

## 文 献

- 1) A.A. Miller, *J. Phys. Chem.*, **63**, 1755 (1959)
- 2) G.A. Atchison, *J. Polymer Sci.*, **49**, 385 (1961); *J. Appl. Polymer Sci.*, **7**, 1471 (1963)
- 3) E.J. Lawton and J.S. Balwit, *J. Phys. Chem.*, **65**, 815 (1961)
- 4) S. Ohnishi, Y. Ikeda, S. Sugimoto and I. Nitta, *J. Polymer Sci.*, **47**, 503(1960)
- 5) S. Ohnishi, Y. Nakajima and I. Nitta, *J. Appl. Polymer Sci.*, **6**, 629 (1962)
- 6) 西島安則, 高殿純雄, 奥章祐, 高分子討論会講演集, **13**, 489 (1964)
- 7) 西島安則, 高殿純雄, 足達圭吾, 高分子討論会講演集, **13**, 481 (1964)
- 8) Y. Nishijima, S. Takadono and S. Oku, *Rep. Progr. Polymer Phys. Japan*, **9**, 497 (1966)
- 9) Y. Nishijima, M. Yamamoto, S. Oku and M. Umegae, *Rep. Progr. Polymer Phys. Japan*, **9**, 501 (1966)
- 10) Y. Nishijima, M. Yamamoto and S. Oku, International Symposium on Macromolecular Chemistry, Tokyo-Kyoto (1966)
- 11) F. Sondheimer, D.A. Ben-Efraim and R. Wolovsky, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1675 (1961)
- 12) 西島安則, 高分子, **13**, 80, 166, 238 (1964)
- 13) 西島安則, 日本化学繊維研究所講演集, **21**, 23 (1964)
- 14) Y. Nishijima and T. Midorikawa, *J. Polymer Sci.*, in press
- 15) 西島安則, 日本化学繊維研究所講演集, **22**, 1 (1965)
- 16) Y. Nishijima, Y. Onogi and T. Asai, *Rep. Progr. Polymer Phys. Japan*, **8**, 131 (1965)
- 17) Y. Nishijima, Y. Onogi and M. Ogawa, *Rep. Progr. Polymer Phys. Japan*, **9**, 465 (1966)
- 18) Y. Nishijima, Y. Onogi and T. Asai, *J. Polymer Sci.*, in press.

# 電場下の重合反応

伊勢典夫\*

## 要 旨

重合機構の研究を目的として、電場下において二、三のビニル系化合物のカチオン重合およびラジカル重合を試み、重合速度ならびに重合度に対する電場の影響を検討した。その結果電場印加により、一般にカチオン重合の重合速度は大となり、また生成高分子の重合度もわずかながら上昇することが見出された。他方ラジカル重合に対しては電場の影響は認められなかった。カチオン重合に対する電場効果は、生長連鎖末端におけるイオン対の解離度が電場印加により大きくなること、さらに自由イオン型活性末端による生長速度定数がイオン対型活性末端によるそれよりも大きいと考えることにより、定性的に説明することができた。また電場効果の大きさを比較することにより、(ヨウ素を触媒とし、1, 2-ジクロロエタンを溶媒とするカチオン重合において) 生長末端の自由イオン性が  $\mu$ -メトキシスチレン  $\approx$  イソブチルビニルエーテル  $>$   $\alpha$ -メチルスチレン  $>$  スチレンの順位で減少するという結論が導かれた。

## 1. 緒 言

イオン重合が自由イオン機構によって進行するか、イオン対機構によるものかという疑問は種々の方法を用いて検討されている。しかしこれまでのところ、明確な解答が与えられていないように思われる。したがってこの問題についてこれまでに試みられていない方法を用いてさらに検討を加える必要があると思われる。

自由イオンやイオン対がイオン重合に関与しているならば、重合系は一つの電解質溶液と見なすことができる。もし自由イオンのみが存在するならば、その系は一種の強電解質溶液であり、自由イオンとイオン対が共存している系であれば、それは一つの弱電解質溶液である。弱電解質溶液においては、衆知のごとく、自由イオンとイオン対の間に解離平衡が存在している。そしてこの溶液の電気抵抗—したがって導電率—は、自由イオン濃度の一つの目安と見ることができ、弱電解質溶液に対し非常に強い電場が印加されると、電気抵抗はもはやオームの法則に従わなくなり、電場強度の上昇にともなって小さくなる現象が見出された<sup>1)</sup>。この現象は第2ウィーン効果と呼ばれている<sup>2)</sup>。この効果の理論的説明は Onsager<sup>3)</sup> により完成された。この理論によれば、強電場によって未解離分子(あるいはイオン対)の解離が促進され、自由イオン濃度が大きくなり、これにより電気抵抗の低下が認められるわけである。この解釈に従えば、強電場を重合系に印加すると、自由イオン数が大となり、自由イオン機構の寄与が大きくなるものと期待される。このような変化は恐らく重合速度や生成物の重合度に何らかの影響を与えるものと思われる。このような予想に基づいて、われわれは二、三の重合系につき、直流強電場の影響を検討している。以下において、従来得られた実験結果ならびにそれに対する考察を総括的に報告する。

\* 高分子化学教室

## 2. 実験操作

重合は一对の白金電極と温度計を備えたガラス容器中において行なった。陽極室、陰極室を区別するためのガラスフィルターは使用しなかった。研究初期において、これを用いることにより、顕著な電気浸透現象が観察されたからである。また出来るだけ均一な電場が重合系に印加されるように極板の面積および距離を決定した。

試薬の精製には特に注意した。イオン性不純物の量は、1KV/cm 程度の高電圧を印加して決定される導電率によって点検した。例えば溶媒として用いた1, 2-ジクロロエタン (DCE) の場合、比導電率は高々  $10^{-10}$  mho/cm に維持された。単量体の比導電率は、これよりさらに低い水準にあるように、精製を反復した。このような基準からはずれる“不純”な試薬を用いると、重合実験結果—特に重合速度—の再現性は不良となり、また一般に重合速度が低下することが認められた。

イオン重合系においては、重合前に触媒溶液に高電圧を印加し、ついでモノマーを添加し重合せしめた。この前電解操作により、溶媒の純度を推定することが可能であり、また残存するイオン性不純物を電解除去することができる。

比較のためのラジカル重合では、脱気操作と窒素置換を十分に行ない酸素の影響を防止した。収率は重量法により<sup>4)</sup>、また重合体の分子量は粘度測定により決定した。

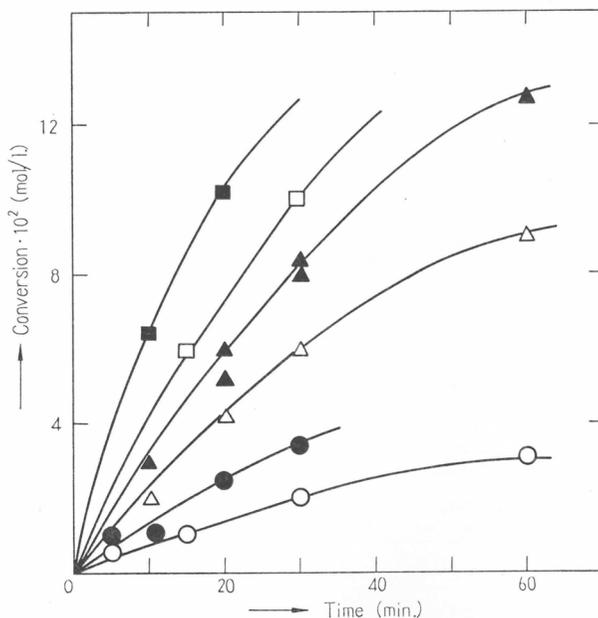
## 3. 実験結果

### 3.1. 重合速度

第1図にパラメトキシスチレン (*p*-MeOS) のヨウ素による重合<sup>5)</sup>の収率 (溶媒: DCE) を示す。誘導期間は認められない。このことはスチレンのヨウ素によるカチオン重合 (溶媒: DCE)<sup>6)</sup>、ニトロベンゼン中における  $\alpha$ -メチルスチレン ( $\alpha$ -MeS) のヨウ素による重合<sup>7)</sup>、スチレンの  $\text{BF}_3\text{O}(\text{Et})_2$  による重合 (溶媒: DCE)<sup>8)</sup> においても認められた。イソブチルビニルエーテル (IBVE)- $\text{I}_2$ -DCE 系<sup>9)</sup> において、触媒濃度の低い場合誘導期間が観察されたが、前電解時間の延長により消失した。この図から明瞭のように、電場の印加により重合速度が大となった。

収率—時間曲線の初期勾配から初期重合速度  $R_p$  を求め、そのモノマー、触媒濃度依存性を第2図、第3図に示す。これら

の図から濃度の次数は電場の存否に関係のないこと、すなわち、電場印加による  $R_p$  の上昇は反



第1図 時間—収率曲線

*p*-MeOS- $\text{I}_2$ -DCE, 30°C

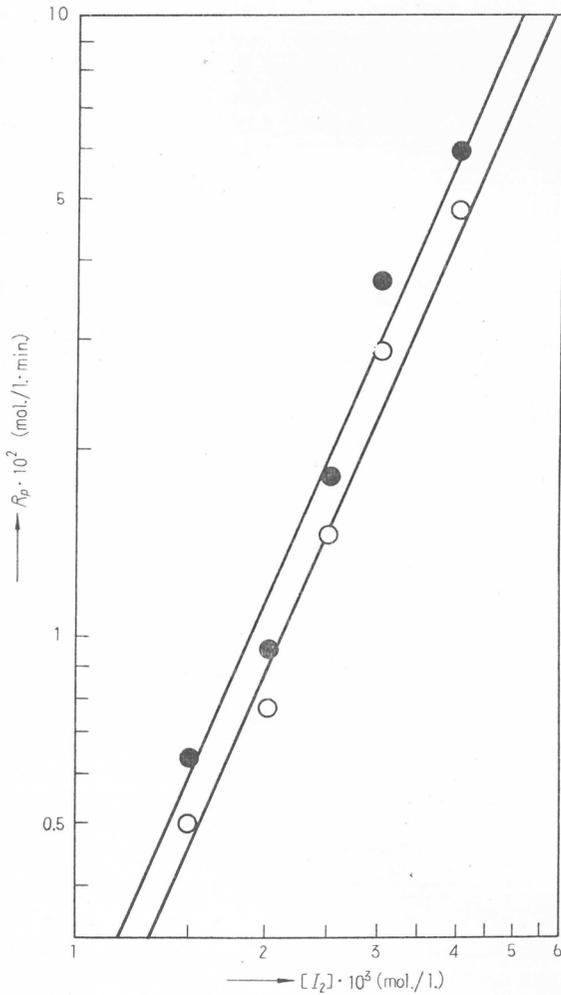
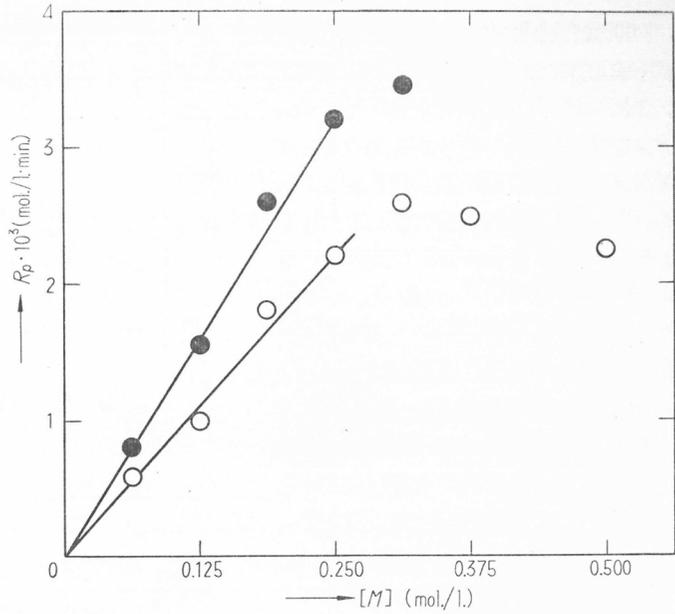
$[M] = 0.25 \text{ mole/l}$ ,  $[\text{I}_2]$ : 四角  $2.0 \times 10^{-4}$

三角,  $1.0 \times 10^{-4}$ , 円,  $0.5 \times 10^{-4} \text{ mole/l}$ ,

$E$ : 黒印, 1.5KV/cm, 中空印, 0KV/cm

応速度定数の上昇に基づくものであることが理解できる。

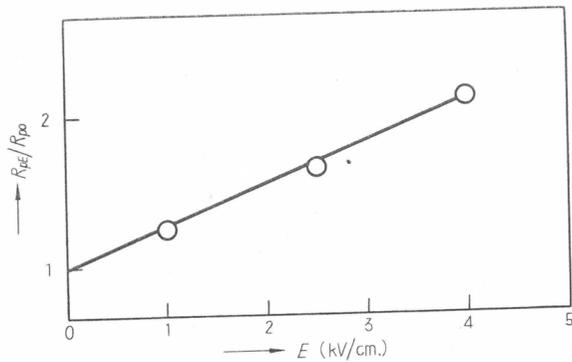
第2図 初期重合速度とモノマ一濃度  
 $p$ -MeOS- $I_2$ -DCE, 30°C  
 $[I_2] = 1.0 \times 10^{-4}$  mole/l  
 $E$ : ● 1.5KV/cm, ○ 0KV/cm



第3図 初期重合速度と触媒濃度  
 $\alpha$ -MeS- $I_2$ -DCE, -20°C  
 $[M] = 0.8$  mole/l,  
 $E$ : ● 1.0KV/cm, ○ 0KV/cm

初期重合速度  $R_p$  に対する電場の影響を表わすために、電場強度  $E$  および 0 における  $R_p$  の比、すなわち  $R_{pE}/R_{p0}$  を求め、これを電場強度に対しプロットすると、第 4 図に示すように  $R_{pE}/R_{p0}$  は  $E$  の増加に伴って大きくなるのがわかる。ここに例示した系は IBVE-I<sub>2</sub>-DCE であるが、この場合直線関係が成立している。同様の関係は、*p*-MeOS-I<sub>2</sub>-DCE<sup>5)</sup>、 $\alpha$ -MeS-I<sub>2</sub>-DCE<sup>6)</sup> についても得られた。

種々のモノマーについて得られた電



第 4 図 電場効果の電場強度依存性  
IBVE-I<sub>2</sub>-DCE, 30°C

第 1 表 二、三のビニルモノマーの電場効果  
(触媒：ヨウ素，溶媒：1,2-ジクロロエタン)

モノマー	$R_{pE}/R_{p0}$	$\bar{P}_E/\bar{P}_0$
スチレン *1	1.0	1.0
$\alpha$ -メチルスチレン *2	1.2 <sub>5</sub>	1.0 <sub>5</sub>
イソブチルビニルエーテル *1	1.2 <sub>8</sub>	1.0 <sub>4</sub>
<i>p</i> -メトキシスチレン *1	1.3 <sub>4</sub>	1.8

\*1：実験温度，30°C

\*2：実験温度，-20°C

場効果を一括して第 1 表に示した。第 2 列は重合速度に対する電場効果，第 3 列は重合度に対するそれであり，いずれも 1KV/cm における値である。スチレンを除いて電場による加速効果が認められる。

比較のために典型的なラジカル重合と考えられる系に対する電場効果を検討した<sup>5)</sup>。その結果を第 2 表に示す。この表からわかるように，いちじるしく高い電場が印加されているにもかかわらず

第 2 表 ラジカル重合に対する電場の影響

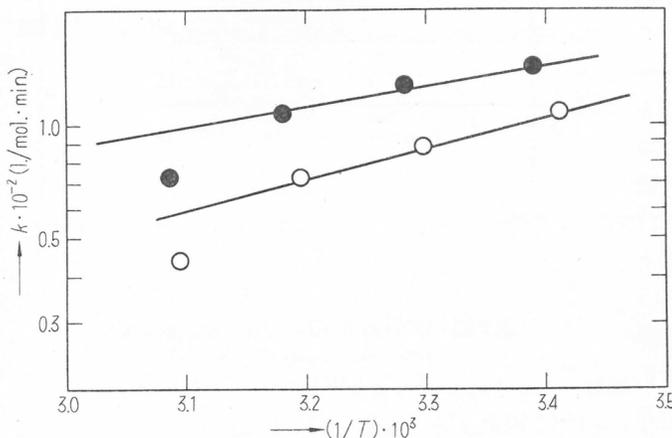
モノマー：スチレン，触媒：アゾビスイソブチロニトリル (0.02モル/l)  
温度：60°C，重合時間：30分

電場強度 (KV/cm)	収率 (%)	分子量 $\times 10^{-5}$
0	2.69	1.3
5	2.67	1.4
10	2.62	1.3
15	2.70	1.4
20	2.63	1.3

らず，収率，重合度には電場の影響が認められない。同様の事実は，スチレンやメチルメタクリレート<sup>5)</sup>の過酸化ベンゾイルによる重合<sup>5)</sup>においても観察された。

以上において述べたイオン重合に対する電場の加速効果の原因に関連して，まず第 1 に考えら

れるのは電場印加に伴うジュール熱の寄与であろう。したがって重合反応の活性化エネルギーを評価しておく事が重要である。第5図に *p*-MeOS-I<sub>2</sub>-DCE 系の初期重合速度定数の温度依存性を示す。この結果から30°Cにおける見掛けの活性化エネルギーの値として  $E=1.5\text{KV/cm}$  の時、 $-2.5\text{Kcal/mole}$ 、 $0\text{KV/cm}$  の時、 $-3.7\text{Kcal/mole}$  が得られる。活性化エネルギーが負であることの理由が何であるにせよ、上に述べた電場効果に対するジュール熱の寄与は完全に否定できよう。なお IBVE-I<sub>2</sub>-DCE のように、活性化エネルギーが正である場合も見出されたが、観測された電場効果はジュール熱による加速効果よりはるかに大であった。なお本報に記載されている電場効果の大きさは、



第5図 重合速度定数 ( $k$ ) の温度依存性  
*p*-MeOS-I<sub>2</sub>-DCE  
 $[M]=0.25\text{mole/l}$   
 $[I_2]=1.0 \times 10^{-4}\text{mole/l}$   
 $E$ ; ●1.5KV/cm, ○0KV/cm

ジュール熱による寄与を補正したものであることを附記する。

### 3.2. 重合度

一般に重合度の再現性は良好ではない。また電場印加による重合度の変化も通常顕著でなかった。第6図、第7図に、*p*-MeOS-I<sub>2</sub>-DCE 系の実験結果<sup>9)</sup>を示す。これらの結果からわかるように、電場印加に伴ない重合度が上昇する。さらに第6図からわかるように、 $1/\bar{P}$  と  $1/[M]$  の間に直線関係が成り立つ。その縦軸切片(a)と傾斜(b)の値は次のごとくである。

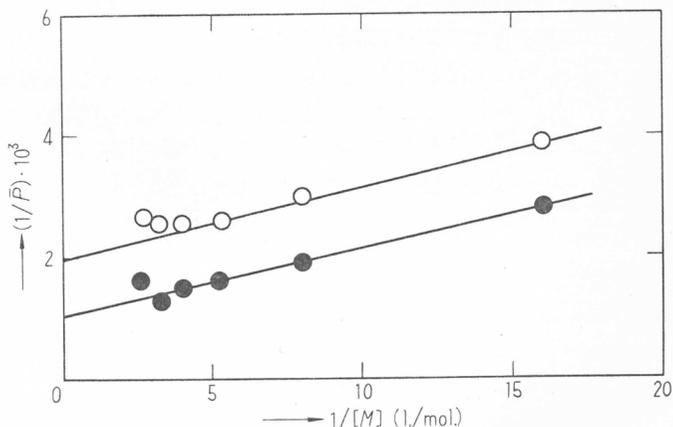
$$a=1.05 \times 10^{-3}, b=0.11 \times 10^{-3}\text{mole/l} \quad (E=1.5\text{KV/cm})$$

$$a=1.95 \times 10^{-3}, b=0.12 \times 10^{-3}\text{mole/l} \quad (E=0)$$

電場印加により  $a$  は減少し、 $b$  はほぼ一定であることに注意しよう。また、第1表に示したようにその程度は著しく小さいが、電場印加による重合度の上昇傾向がスチレンを除く他のカチオン重合系についても認められた<sup>6,9)</sup>。なお第2表に示したように、ラジカル重合においては重合度は電場の影響を受けなかった。

### 4. 考 察

以上において、二、三のカチオン重合反応が電場により



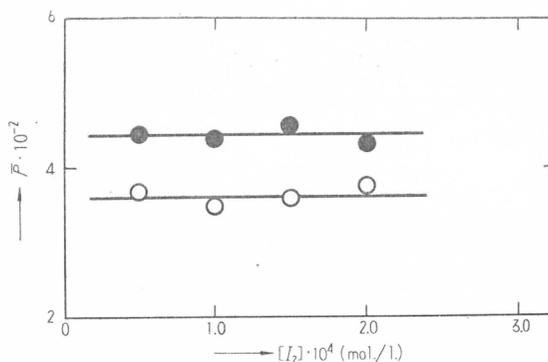
第6図 ポリ*p*-MeOS の重合度とモノマー濃度  
 $[I_2]=1.0 \times 10^{-4}\text{mole/l}$   
 $E$ ; ●1.5KV/cm, ○0KV/cm, 30°C

加速されること、生成ポリマーの重合度が大きくなること、同時にラジカル重合反応に対しては、電場の影響が認められないことを報告した。また、この加速効果が電流通過に伴うジュール熱に基づくものでないことが明瞭となった。次に考慮すべき寄与は、いわゆる電解重合<sup>10,11)</sup>であろう。この種の重合反応の研究は最近系統的に開始されたばかりであり、その反応機構に関する解釈は必ずしも確立されたとはいいがたい状態にある。しかしながら電解重合が電極における電子の授受により生成するイオンもしくはラジカルによって重合を進行せしめることを特徴とするものとするれば、この重合様式により生成するポリマー量は通過電気量の増加にともない大となるべきであろう。この点に関し、第8図に示した $\alpha$ -MeS-I<sub>2</sub>-DCE系の実験結果は興味ある示唆を含んでいるように思われる。第8図左縦座標は通過電気量(Q)を示している。Qは電流値の時間曲線の図積分により決定したものである。この図からQはEに対して2KV/cm以上ではほぼ無関係と見ることができる。他方、第8図右縦軸に示した電場効果、 $R_{pE}/R_{p0}$ はEの増加にともない直線的に増加している。すなわち電解重合機構から得られた上述の期待とは明瞭に一致していない。したがって、電場印加による加速効果は電解重合によるものではないと考えることができる。また、われわれの実験において通過電気量が非常に小さいという事実も電解重合の可能性を支持していないように考えられる。さらに、後に示すわれわれの解釈が他の実験(たとえば誘電率の変化)によって支持されているという事実も重要であろう。このように考察してみると、緒言において述べたウィーン効果の重要な寄与が理解されてくる。以下においてこの効果を基礎にして、観察された電場効果に対する定性的な説明を加えよう。

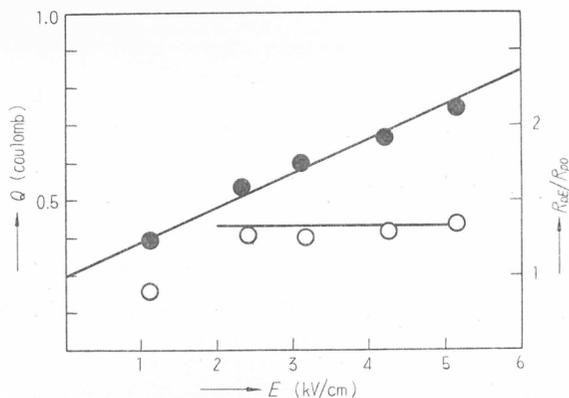
重合開始反応として次に示すイオン対の生成を仮定する。



ここにCは触媒分子、Mはモノマー、 $M_1^\pm$ は触媒とモノマーより生成したイオン対を示し、 $k_i$ は開始反応速度定数である。この $M_1^\pm$ の一部は直ちに自由イオン、 $M_1^+$ と $C^-$ に解離し、次の解離平衡(平衡定数:K)が成立するものとする。



第7図 ポリ  $p$ -MeOS の重合度と触媒濃度  
 $[M]=0.25\text{mole/l}$   
 $E$ ; ● 1.5KV/cm, ○ 0KV/cm, 30°C



第8図 電場効果および通過電気量の電場強度依存性  
 $\alpha$ -MeS-I<sub>2</sub>-DCE, -20°C  
 $[M]=0.80\text{mole/l}$ ,  $[I_2]=2.0 \times 10^{-3}\text{mole/l}$   
 ●;  $R_{pE}/R_{p0}$ , ○; Q (重合開始後40分間の値)



また、生長、モノマー移動および停止反応は、自由イオン機構およびイオン対機構の両者を経て進行するものとする。すなわち、



} 生長



} モノマー移動<sup>12)</sup>



} 停止

ここで  $k'$ ,  $k''$  はそれぞれイオン対および自由イオン機構による反応速度定数を表わし、添字  $p$ ,  $tm$ ,  $t$  はそれぞれ生長、モノマー移動、停止反応を示し、 $P_n$  は生成したポリマーである。

ここにおいて次の仮定を設定する：生長連鎖のイオン対と自由イオンの間に解離平衡が成立し、その解離平衡定数は鎖の長さに関係しない。この時

$$K = \frac{[M_1^+][C^-]}{[M_1^\pm]} = \cdots = \frac{[M_n^+][C^-]}{[M_n^\pm]} = \frac{[M^+][C^-]}{[M^\pm]} \quad (9)$$

が成り立つ。ここに  $[M^+]$ ,  $[M^\pm]$  はそれぞれ自由イオン生長末端の全濃度とイオン対生長末端のそれを示している。電気的中性の要求により、

$$[M^+] = [C^-] \quad (10)$$

であり、また全活性末端濃度を  $[M^*]$  とすると

$$[M^*] = [M^\pm] + [M^+] \quad (11)$$

となり、さらに解離度  $\alpha$  は

$$\alpha = [M^+]/[M^*] \quad (12)$$

により与えられる。(10)~(12)式から  $K$  に対し、

$$K = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} [M^*] \quad (13)$$

を得る。

以上に述べた反応機構に対応して、各素反応速度は以下の諸式で与えられることになる。

$$\text{開始: } R_i = k_i [M][C] \quad (14)$$

$$\text{生長: } R_p = \{(1-\alpha)k_p' + \alpha k_p''\} [M^*][M] \quad (15)$$

$$\text{モノマー移動: } R_{tm} = \{(1-\alpha)k_{tm}' + \alpha k_{tm}''\} [M^*][M] \quad (16)$$

$$\begin{aligned} \text{停止: } R_t &= \{(1-\alpha)k_t' [M^*] + \alpha^2 k_t'' [M^*]^2\} \\ &= (1-\alpha)(k_t' + K k_t'') [M^*] \end{aligned} \quad (17)$$

ここにおいて  $[M^*]$  に関する定常状態の仮定を設定すれば、(14)式と(17)式から、次式が与えられる。

$$[M^*] = \frac{k_i}{(1-\alpha)(k_t' + K k_t'')} [C][M] \quad (18)$$

(18)式を用いると  $R_p$  は

$$R_p = \frac{k_i \{(1-\alpha)k_p' + \alpha k_p''\}}{(1-\alpha)(k_t' + K k_t'')} [C][M]^2 \quad (19)$$

と書くことができる。電場強度  $E$  および 0 における解離度をそれぞれ  $\alpha_E$ ,  $\alpha_0$  により表わし、また開始反応速度定数  $k_i$  は電場の影響を受けないと仮定すると、

$$\frac{R_{pE}}{R_{p0}} = \frac{(k_i' + K(0)k_i'') \left\{ \left( \frac{\alpha_E}{1-\alpha_E} \right) k_p'' + k_p' \right\}}{(k_i' + K(E)k_i'') \left\{ \left( \frac{\alpha_0}{1-\alpha_0} \right) k_p'' + k_p' \right\}} \quad (20)$$

が導かれる。ここに  $K(E)$  および  $K(0)$  は電場強度  $E$  および  $0$  における解離定数である。今、仮に

$$Kk_i'' \ll k_i' \quad (21)$$

と考えると、(20)式は簡単化されて

$$\frac{R_{pE}}{R_{p0}} = \frac{\left( \frac{\alpha_E}{1-\alpha_E} \right) k_p'' + k_p'}{\left( \frac{\alpha_0}{1-\alpha_0} \right) k_p'' + k_p'} \quad (22)$$

となる。(21)式により与えられる仮定は次の諸点から考えて一応妥当であると思われる。対象としているような低誘電率溶媒中においては  $\alpha$  が小であり、また使用している触媒濃度、したがって  $[M^*]$  が小さいから、(19)式により  $K$  の値はかなり小であると期待することができる。また自由イオン機構による(二分子型)停止反応速度定数  $k_i''$  が、イオン対機構による停止反応速度定数  $k_i'$  より大でないと考えerことは不合理ではない。

Szwarc<sup>14)</sup> と Schulz<sup>15)</sup> はアニオン重合系において、自由イオン型活性末端がイオン対型末端に比しいちじるしく反応性に富むことを示した。この結論がカチオン重合系に対しても成立すると考えるならば、

$$k_p'' \gg k_p' \quad (23)$$

と書くことができる。したがって

$$\alpha_E > \alpha_0 \quad (24)$$

ならば、(22)式により  $R_{pE}/R_{p0} > 1$ 、すなわち電場による加速効果が観測できることになる。特に指摘するまでもなく(24)式により示される不等式は、緒言において述べた第2ウィーン効果を表わしている。

また解離度  $\alpha$  が十分に小さいとき、(22)式は簡単化されて次のごとくなる。

$$\frac{R_{pE}}{R_{p0}} \approx \frac{\alpha_E k_p'' + k_p'}{\alpha_0 k_p'' + k_p'} \approx \frac{k_p'}{k_p'} = 1 \quad (25)$$

この式の意味するところは、自由イオン型活性末端の数がイオン対型のそれに比しいちじるしく小さい場合には、電場による加速効果が認められないということである。第1表に示した二、三のモノマーについて電場効果を比較すると、カチオン重合性の低下にしたがって(これに伴って自由イオン性が小さくなると考えられている)、電場効果自身も小となっており、(22)式および(25)式の妥当なことを裏書きしているように思われる。同様の推論は、触媒間の比較についても可能である。事実 DCE 中におけるスチレンの重合において、 $\text{BF}_3\text{O}(\text{Et})_2$  を触媒として用いると<sup>8)</sup>、ヨウ素を使用した場合よりも顕著な電場の加速効果を観察することができた。

次に重合度に対する電場の影響について述べる。容易に理解できるように、上に示した反応機構から重合度  $P$  は次式で与えられる。

$$\frac{1}{P} = \frac{\{(1-\alpha)k_{tm}' + \alpha k_{tm}''\}}{\{(1-\alpha)k_p' + \alpha k_p''\}} + \frac{(1-\alpha)(k_i' + Kk_i'')}{\{(1-\alpha)k_p' + \alpha k_p''\}} \cdot \frac{1}{(M)} \quad (26)$$

この式から理解できるように、重合度に対する電場効果は、 $k_p''$  と  $k_p'$  の相対的な大小関係のみならず、 $k_{tm}''$  と  $k_{tm}'$ 、さらに  $k_i''$  と  $k_i'$  のそれによって決定される。たとえば、第6図に示した実験結果、すなわち縦軸切片が電場印加により減少するに對し、傾斜値は影響を受けないことが(26)式によって説明されるためには、

$$\frac{k_p''}{k_p'} > \frac{k_{tm}''}{k_{tm}'} \tag{27}$$

および

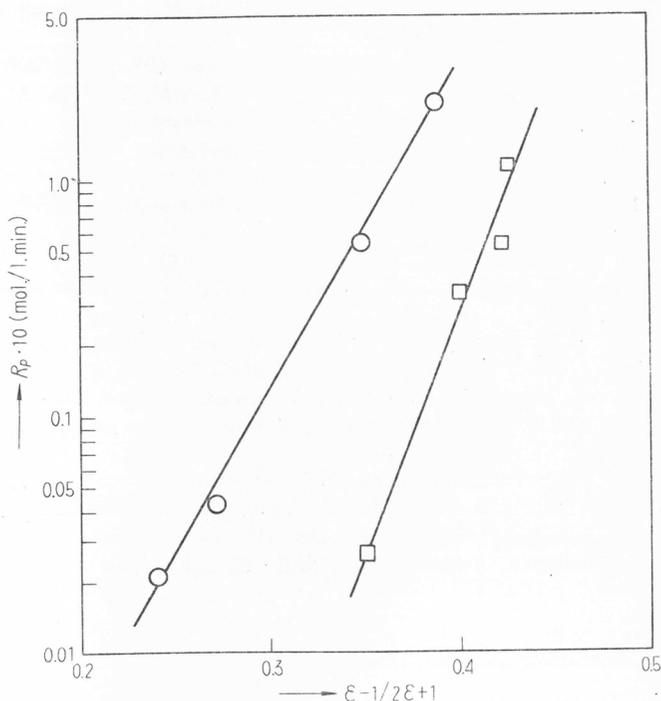
$$\frac{k_t''}{k_t'} > \frac{k_p''}{k_p'} \tag{28}$$

の不等式が満足されていなければならない<sup>18)</sup>。

以上において電場印加にともなう重合速度および重合度の上昇が、活性末端の解離度の上昇により説明できることを示した。解離度の上昇という現象は、単に電場印加により引き起こされるだけでなく、系の誘電率を大きくすることによっても期待されるわけである。従って誘電率と重合速度、あるいは重合度との関連を検討することは興味深い。この種の実験はすでに詳細に行なわれているが<sup>17,18,19)</sup>、第9図に重合速度に関する1例を示す<sup>20)</sup>。この図はスチレンのBF<sub>3</sub>O(Et)<sub>2</sub>による重合速度 R<sub>p</sub> をトルエン-DCE系、トルエン-ニトロベンゼン系で求めた結果を示している。いずれの場合も、

R<sub>p</sub> は誘電率の増加に伴ない急激に大となっている。同様に重合度も、誘電率の大きい溶媒中で大きい値を示すことが確認されている<sup>19,20)</sup>。詳細は省略するが東村らは(27), (28)式によりしめす不等式が *p*-MeOS I<sub>2</sub>-DCE について成立することを報告している<sup>19)</sup>。

このように電場印加と誘電率の上昇が、質的に同じ影響をもつという事実は、電場効果に関するわれわれの解釈の正しさを強力に支持するものであり、非常に重要である。ここで特に附言したいことは、これら二つの方法によって同じ効果が期待できるけれども、電場印加による方法は明らかに一つの利点を持っていることである。すなわち第9図からわかるように、同一



第9図 初期重合速度と誘電率(ε)  
 スチレン-BF<sub>3</sub>O(Et)<sub>2</sub>, 30°C  
 ○: トルエン-DCE 混合系,  
 触媒濃度 7.5 × 10<sup>-3</sup> mole/l  
 □: トルエン-ニトロベンゼン混合系,  
 触媒濃度 1.6 × 10<sup>-3</sup> mole/l

の誘電率において、トルエン-DCE系の反応がトルエン-ニトロベンゼン系のそれに比しかなり速い。この差は触媒濃度の違いを考慮してもなお十分大であり、媒体の粘性効果の重要性を反映しているものと推察せられ、種々の溶媒を用いて誘電率を変化させる場合の二次的な複雑さを明瞭に示しているものと解釈することができる。電場印加による方法は、この問題に関しては明らかに有利であり、現象の解釈をより簡単にすることができよう。

以上において述べた重合速度に対する電場の影響およびその解釈から、活性末端の状態に関し

て次の結論を導くことが可能であろう；ヨウ素を触媒とし、DCE を溶媒とする系においては  $p\text{-MeOS} \approx \text{IBVE} > \alpha\text{-MeS} >$  スチレンの順位で自由イオン性が減少する。現在の段階においては定量的議論が困難であるが、触媒、溶媒、温度等の諸因子と電場効果の大きさとの関連を研究することにより、遠からずより明確な考察が加えられ得るものと期待される。

最後に御指導を賜った桜田一郎教授に深謝申し上げる。

#### 文 献

- 1) A. Geymant, *Wiss. Veröffent. Siemens-Werken*, **7**, 134 (1928) ; M. Wien, *Physik. Z.*, **23**, 399 (1922), **28**, 834 (1927)
- 2) 強電場下において電気抵抗が小さくなる現象は強電解質溶液においても認められている。これを第1ウィーン効果と称する。この場合の電気抵抗の減少の程度は第2ウィーン効果のそれよりはるかに小さい。
- 3) L. Onsager, *J. Chem. Phys.*, **2**, 599 (1934)
- 4) 重合系に高い電圧を印加すると重合液面は激しく波立つことが認められる。これは一種の電気浸透現象に由来するものと考えられるが、この結果重合速度の決定にディラトメーターを用いることは適当でないように思われる。
- 5) I. Sakurada, N. Ise, T. Ashida, *Makromol. Chem.*, **95**, 1 (1966)
- 6) I. Sakurada, N. Ise, Y. Tanaka, Y. Hayashi, *J. Polymer Sci.*, in press
- 7) I. Sakurada, N. Ise, Y. Tanaka, 投稿準備中
- 8) I. Sakurada, N. Ise, Y. Hayashi, 投稿準備中
- 9) 桜田一郎, 伊勢典夫, 堀省三, 高化 投稿中
- 10) 最近の研究については, 例えば, B.L. Funt and S.N. Bhadani, *J. Polymer Sci.*, **A-3**, 4191 (1965) を参照
- 11) 山崎升, 中浜精一, 高分子, **13**, 804 (1966)
- 12) 従来のわれわれの実験では, 主として1,2-ジクロロエタンを溶媒に用いている。この場合には溶媒移動反応が無視できると考えられている<sup>13)</sup>
- 13) T. Tanaka, A. Mizote, T. Higashimura, S. Okamura, *J. Polymer Sci.*, **A3**, 2567 (1965)
- 14) J. Smid, M. Szwarc, *Polymer (London)*, **5**, 54 (1964)
- 15) H. Hostalka, R.G. Figini, G.V. Schulz, *Makromol. Chem.*, **71**, 198 (1964)
- 16) ⑧式は自由イオン型活性末端濃度 ( $=\alpha(M^*)$ ) が1に比し小さいとき成立する。この仮定は第6図の条件下では十分妥当である。
- 17) S. Okamura, N. Kanoh, T. Higashimura, *Makromol. Chem.*, **47**, 19, 35 (1961)
- 18) Y. Imanishi, S. Matsushita, T. Higashimura, S. Okamura, *Makromol. Chem.*, **70**, 68 (1964)
- 19) 東村敏延, 加納夏樹, 高化, **23**, 114 (1966)
- 20) 桜田一郎, 伊勢典夫, 林讓, 関慎一郎, 投稿準備中

# 立体規則性重合における Penultimate モノマーの作用

岡村誠三\*, 東村敏延\*, 大隅行彦\*

## 1. 緒 言

主鎖中に規則正しい立体構造の3級炭素がつかっている、いわゆる立体規則性ポリマーは、不斉炭素をもたない一般のビニルモノマーから合成される。最初この立体規則性の生じる原因は、触媒の不均一性にあると考えられていた。しかし、メタクリル酸メチル (MMA) のアニオン重合およびビニルエーテル類のカチオン重合の結果、均一系触媒を用いても立体規則性重合が可能なが明らかになった。すなわち、極性モノマーの重合においては触媒の均一性、不均一性ということは立体特異性重合においては本質的なものでない。

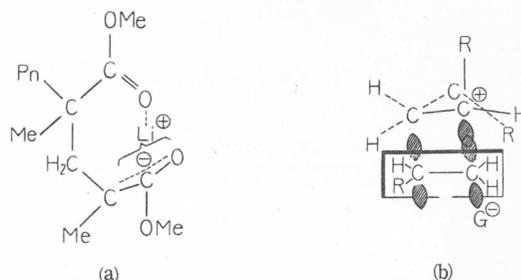
しかし、それではこのようなポリマーの立体規則性を誘起する原因は何かということになるとまだ問題は残されている。一般にはポリマー側に不斉中心を考える末端規制と、触媒側に不斉中心を考える触媒規制の2つに大別されている<sup>1)</sup>。

比較的構造の簡単な均一系触媒による重合を考える場合、触媒側に不斉中心を考えることは無理であり、この場合はポリマーの生長末端によって攻撃モノマーの立体構造が規定できると考えられる。これについては多くのモデルが考えられているが、その代表的な例を第1図に示す。(a)はLi触媒によるMMAのisotactic重合についてBawn<sup>2)</sup>らの提案したモデルであり、(b)はカチオン触媒によるビニルエーテルのisotactic重合についてのわれわれ<sup>3)</sup>のモデルである。これらのモデルについて共通していえることは、生長末端の炭素イオンがfree ionでなく、触媒から生じた対イオンと相互作用を有し、あたかも4価の炭素のような形をとっていること、penultimate unit (前末端基)が何らかの形で攻撃モノマーの方向を規定しているということである。

現在無極性溶媒においては、カチオン重合でもアニオン重合でも生長末端の炭素イオンと対イオンは、イオン対

の形であると考えられており、仮定1は余り大きな疑問はない。それゆえ、ここではこれらモデルの第2の仮定、すなわちpenultimate unitが攻撃モノマーの立体配置を実際に規定しているかどうかを検討することを目的とした。そしてもしその効果が存在するならば、penultimate effectは何に帰因するものか、またそれが重合条件によってどのように影響されるかということも解明しようとした。

一方isotactic重合とsyndiotactic重合とでpenultimate effectが異なることも考えられるが、従来この点についての研究がないので、併せて若干の考察を行なった。



(a) Li<sup>+</sup>によるMMAの重合 (Bawn ら, *Quart. Rev.*, **16**, 361 (1962))  
 (b) ビニルエーテルのカチオン重合 (岡村ら; *J. Polymer Sci.*, **39**, 487 (1959))

第1図 末端規制による立体規則性重合の機構の例

\* 高分子化学教室

## 2. Penultimate effect の定量化の試み

適当な構造のポリマーでは, NMR スペクトルの測定から, 次に示すポリマー中のモノマー単位の triad の tacticity,

isotacticity	(I).....	ddd,	lll
syndiotacticity	(S).....	dld,	ldl
heterotacticity	(H).....	dll,	lld
		ddl,	ldd

を決定することができる。

PMMA については Bovey らの研究以来多くの詳細な tacticity の測定の報告がある。つぎに本研究の理解を助けるため簡単に Bovey の取扱い<sup>4)</sup> を説明する。生長末端のモノマー単位と同じ立体構造でモノマーが付加する確率を  $\sigma$  とすると, ポリマー中の各 triad の fraction  $I, S, H$  は(1)式で示される。

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

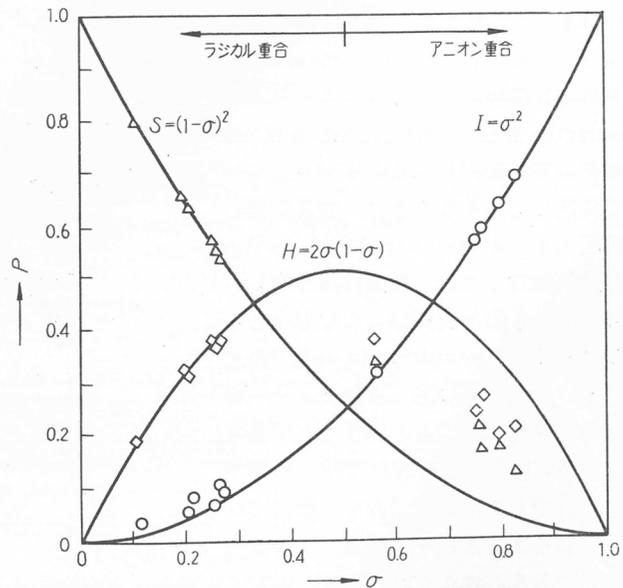
すなわちこの場合はすべての fraction が penultimate unit の構造に無関係な1つの付加の確率  $\sigma$  で表わされることになる。そこでラジカル重合した PMMA について,  $\sigma = 1 - \sqrt{S}$  の関係から実測した  $S$  より  $\sigma$  を求め,  $I$  と  $H$  の計算値と実測値を比較することができる。ラジカル重合では第2図の左半分に示すように計算値と測定値は良く一致している。しかしアニオン重合で得た PMMA については第2図右半分に示すように(1)式の関係は成立しない。これらはモノマーが付加する場合に, 生長末端以外にモノマーの付加に影響している要素があることを示している。そしてこれが penultimate unit の影響であるとして従来理解されて来たのである。

### 2. 1. Penultimate effect の定量的取扱い

第2図のような表示法では, 定性的に penultimate effect の存在は知ることはできるが, 重合条件との関連など詳細な議論は困難である。それゆえ, この問題を定量的に取扱うためには次のように定義される確率  $P_{ii}, P_{is}, P_{si}, P_{ss}$  を  $\sigma$  の代わりに用いてポリマーの構造を表わさねばならない。

$P_{ii}$  ; 生長末端  $-dd$  あるいは  $-ll$  に  $d$  あるいは  $l$  が付加する確率

$P_{is}$  ; 生長末端  $-dd$  あるいは  $-ll$  に  $l$  あるいは  $d$  が付加する確率



第2図 PMMAのタクチシティと  $\sigma$  の関係 (Boveyら<sup>4)</sup>)

○ ; I fraction  
◇ ; H fraction  
△ ; S fraction

$P_{ii}$  ; 生長末端  $-dl$  あるいは  $-ld$  に  $l$  あるいは  $d$  が付加する確率

$P_{is}$  ; 生長末端  $-dl$  あるいは  $-ld$  に  $d$  あるいは  $l$  が付加する確率

これらの確率を用いる取扱いは Braun, Johnsenら<sup>5)</sup> によって行なわれたのと同様である。いま、全モノマー単位の数を  $N$ , 各 triad のモノマー単位の数を次のように表示する。

isotactic triad  $\begin{pmatrix} -ddd- \\ -lll- \end{pmatrix}$  の数 ;  $N_{ii}$

syndiotactic triad  $\begin{pmatrix} -dld- \\ -ldl- \end{pmatrix}$  の数 ;  $N_{ss}$

heterotactic triad  $\left\{ \begin{array}{l} \begin{pmatrix} -dll- \\ -ldd- \end{pmatrix} \text{ の数 ; } N_{st} \\ \begin{pmatrix} -ddl- \\ -lld- \end{pmatrix} \text{ の数 ; } N_{si} \end{array} \right.$

これらの数を用いると各付加の確率および各 triad の fraction はそれぞれ(2)および(3)式で示される。

$$\left. \begin{array}{l} P_{ii} = \frac{N_{ii}}{N_{ii} + N_{is}} \quad P_{is} = \frac{N_{is}}{N_{ii} + N_{is}} \\ P_{st} = \frac{N_{st}}{N_{st} + N_{ss}} \quad P_{ss} = \frac{N_{ss}}{N_{st} + N_{ss}} \end{array} \right\} \quad (2)$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{isotactic triad の fraction ; } I = N_{ii}/N \\ \text{syndiotactic triad の fraction ; } S = N_{ss}/N \\ \text{heterotactic triad の fraction ; } H = (N_{is} + N_{st})/N \end{array} \right\} \quad (3)$$

したがって  $I$  はつぎのように表わされる。

$$I = \frac{N_{ii}}{N} = \frac{N_{ii}}{N_{ii} + N_{is}} \cdot \frac{N_{ii} + N_{is}}{N} \quad (4)$$

重合度が十分大きい時には  $N_{is}$  と  $N_{st}$  は等しいと考えられ、 $I$  は(5)式で示される。

$$I = \frac{N_{ii}}{N_{ii} + N_{is}} \cdot \frac{N_{ii} + N_{st}}{N} \quad (5)$$

この第2項は diad の isotactic 付加の確率を示すので、(2)式と組合わせて(6)式を得る。

$$\left. \begin{array}{l} I = P_i P_{ii} = \frac{P_{st} \cdot P_{ii}}{P_{is} + P_{st}} \\ S = P_s P_{ss} = \frac{P_{is} \cdot P_{ss}}{P_{is} + P_{st}} \\ H = P_i P_{is} + P_s P_{st} = \frac{2P_{st} P_{is}}{P_{is} + P_{st}} \end{array} \right\} \quad (6)$$

すなわちポリマーの各 triad の fraction が付加の各確率で示されたことなる。

ここでわれわれは penultimate effect の大小を表わすため、 $\alpha$  なる量を(7)式によって定義する。

$$\alpha = P_{st}/P_{ii} \quad (7)$$

この定義によると  $\alpha=1$  の場合は、 $P_{ii} = P_{st}$  であって、penultimate モノマーの配列に無関係に攻撃モノマーの isotactic 付加の確率は一定ということである。他方  $\alpha < 1$  は、istactic 構造の生長ポリマー末端に攻撃モノマーは isotactic に付加しやすいということを意味している。

今  $\alpha$  を用いると(6)式で示した triad の各 fraction は(8)式に示すように  $\alpha$  と  $P_{ii}$  のみの関数として表わされる。

$$\left. \begin{array}{l} I = P_i P_{ii} = \frac{\alpha P_{ii}^2}{1 - (1 - \alpha) P_{ii}} \\ S = P_s P_{ss} = \frac{(1 - P_{ii})(1 - \alpha P_{ii})}{1 - (1 - \alpha) P_{ii}} \end{array} \right\} \quad (8)$$

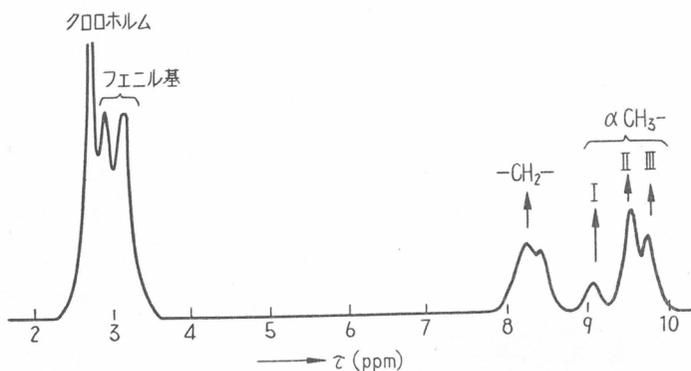
$$H = P_i P_{is} + P_s P_{si} = \frac{2\alpha P_{ii}(1-P_{ii})}{1-(1-\alpha)P_{ii}}$$

(8)式の両辺の逆数をとると, diad の isotactic および syndiotactic 付加の確率が, (9)式に示すように  $P_{ii}$  と  $\alpha$  の簡単な関数で示される。

$$\frac{1}{P_i} = \frac{1}{\alpha} \cdot \frac{1}{P_{ii}} - \frac{1-\alpha}{\alpha}$$

$$\frac{1}{P_s} = \frac{\alpha}{1-P_{ii}} + (1-\alpha) \quad (9)$$

さて  $P_i, P_{ii}$  など付加の確率は適当なポリマーについては, NMR の測定から実験的に求めることができる。たとえば  $\alpha$ -メチルスチレン ( $\alpha$ MS) のポリマーでは,  $\alpha$ -メチル基の吸収がポリマーの立体構造によって第3図に示すように3つに分かれる。そして桜田ら<sup>6)</sup>の帰属に従っ



第3図 ポリ- $\alpha$ -メチルスチレンの NMR スペクトル (重合条件;  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  触媒, n-ヘキサン-クロロホルム (90:10) 混合溶媒,  $-78^\circ\text{C}$ )

て吸収 I, II, III をそれぞれ  $S, H, I$  に対応するものとする,  $P_i$  および  $P_{ii}$  は次式で実験的に求められる。

$$P_i = \frac{1/2 (\text{IIの面積}) + (\text{IIIの面積})}{(\text{Iの面積}) + (\text{IIの面積}) + (\text{IIIの面積})}$$

$$P_{ii} = \frac{(\text{IIIの面積})}{1/2 (\text{IIの面積}) + (\text{IIIの面積})} \quad (10)$$

同様に NMR スペクトルから  $P_{ii}$  を求めることができるので, 個々の  $\alpha$  の値は実験的に求められるわけである。しかし今実験的に求めた  $1/P_i$  と  $1/P_{ii}$  の関係が直線になるかどうかを知ることが, その実験を行なった条件で一定の  $\alpha$  が求まるかどうかを知るために都合がよい。そして1と異なる一定の  $\alpha$  が得られると, その  $\alpha$  に対応する penultimate effect が存在するといえることができる。

## 2.2. $\alpha$ 値の重合例への応用

### (1) Poly- $\alpha$ -methylstyrene ( $P\alpha$ MS)

$\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  を触媒として各種の溶媒中で  $-78^\circ\text{C}$  において  $\alpha$ MS を重合すると, I fraction が30—90%の広範囲で変化する。これについて(9)式にしたがって  $1/P_i$  と  $1/P_{ii}$  を plot すると, 第4図に示すように原点を通る直線を得る。これは tacticity は広範囲に変化しても  $\alpha=1$  と一定であることを示す。すなわち  $P_{ii}=P_{ii}$  であって, この場合には penultimate effect は存在せず, 生長末端のモノマーの構造によってのみ攻撃モノマーの構造が決めることになる。そしてこの場合 penultimate effect がないにもかかわらず, 適当な条件を選ぶと I fraction が90%以上

のポリマーが得られることは興味深い。

$\alpha$ MS についてはこの他に各種のカチオン、アニオンおよび有機金属化合物触媒についての研究が行なわれているが、<sup>6-8)</sup> これらの結果はすべて実験誤差以内で  $\alpha=1$  であった。

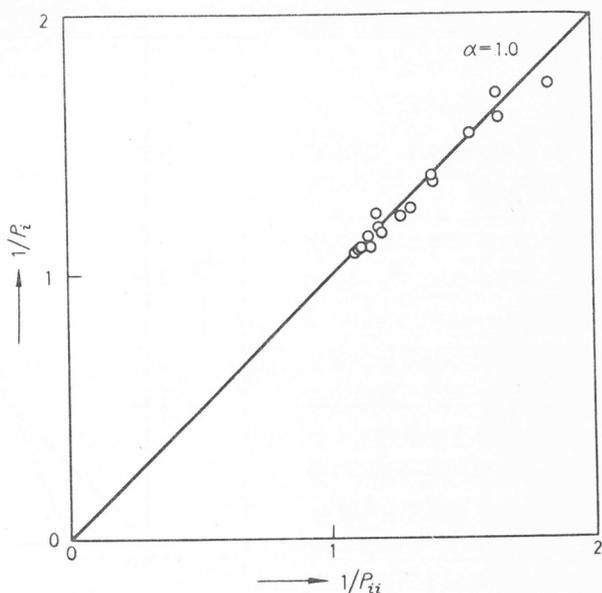
(2) Polymethyl vinyl ether (PMVE)

MVE を  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  触媒によって、トルエンおよび  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  の単独および混合溶媒で  $0^\circ \sim -78^\circ\text{C}$  の温度範囲で重合すると、I fraction が 40—60% の PMVE が得られた。ニトロメタン溶液の NMR スペクトルの測定から求めた tacticity を(9)式によってプロットすると第5図が求まる。これより  $\alpha=0.75$  なる一定の値が得られた。すなわちこの場合は I fraction が変化しても  $\alpha=0.75$  なる一定の penultimate effect が存在することになる。

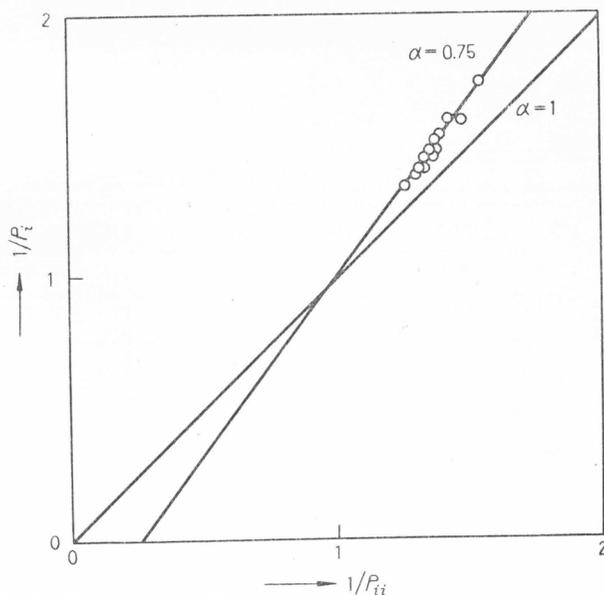
(3) Polymethyl methacrylate (PMMA)

PMMA については各種溶媒中で種々のアニオン触媒で重合した結果がある。これらについては第4章で詳細に報告するのでここではトルエンおよびジメトキシエタン溶媒中の BuLi 触媒による結果の(9)式によるプロットを第6図に示した。ここでも I fraction が 20—80% と広範囲に変化しても、 $\alpha=0.45$  と一定の値を示した。この値はかなり大きい penultimate effect の存在を暗示している。

このようにモノマーと適当な触媒および溶媒の種類がきまると、重合温度にあまり関係なく、ほぼ一定の  $\alpha$  が得られることが明らかとなった。そして MVE や MMA では penultimate



第4図 カチオン重合  $\text{P}\alpha\text{MS}$  の  $1/P_i$  と  $1/P_{ii}$  のプロット ((9)式)



第5図  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  触媒で得た PMVE の  $1/P_i$  と  $1/P_{ii}$  のプロット ((9)式)

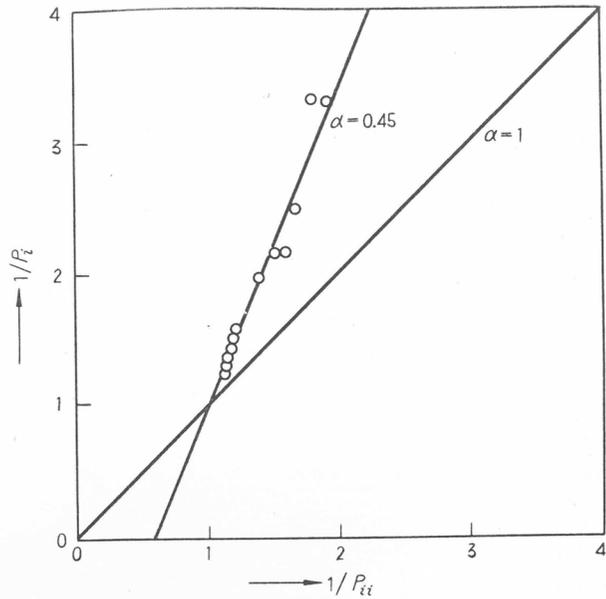
モノマーがポリマーの立体構造を規定する作用を有することが推定された。

### 3. $\alpha$ -値に対する批判—— penultimate effect の实在性

Penultimate effect を導入すると, 上述のように  $P_{ii}$  と  $\alpha$  の2つのパラメータを用いてポリマーの立体構造が表わされるので, パラメータが多いことに基づく曖昧さが存在する。今迄の取扱いでも末端基以外の影響があることがわかったが, それが penultimate effect かそれ以外の効果か判定できない。中条<sup>9)</sup>はこの点を解明するために, Ising モデルによる取扱いを行ない penultimate effect の有無を検討した。今  $\varepsilon$  を1分子当りの各 suffix の type に付加する時の自由エネルギーとすると(11)式が得られる。

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_I + \varepsilon_S - 2\varepsilon_H = -kT \ln \left\{ 4 \left( \frac{N_{ii}}{N} \right) \left( \frac{N_{ss}}{N} \right) / \left( \frac{N_{si} + N_{is}}{N} \right)^2 \right\} \quad (11)$$

そして第1表に示すように,  $\Delta\varepsilon$  と  $T$  が何らかの直線関係にある時は penultimate effect が実



第6図 n-BuLi 触媒で得た PMMA<sup>5)</sup> の  $1/P_{ii}$  と  $1/P_{ii}$  のプロット ((9)式)

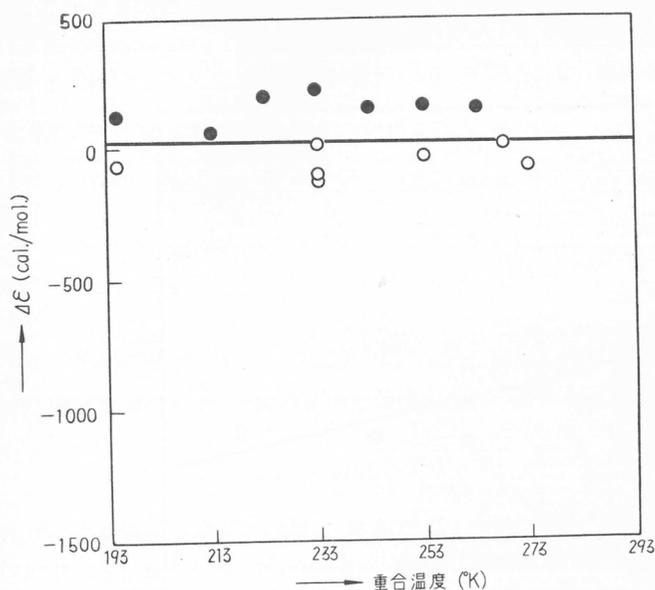
第1表  $\Delta\varepsilon$  と penultimate effect の関係<sup>9)</sup>

Case	$\Delta\varepsilon$ の変化	penultimate effect
I	0	なし
II	一定	エンタルピー項のみ作用
III	$\Delta\varepsilon \propto T$	エントロピー項のみ作用
IV	Tと直線関係	エンタルピー項とエントロピー項の両方の作用
V	直線関係でない時	penultimate 以外の効果

在することを理論的に明らかにした。(11)式での各項は, triad の  $I, S, H$  の各 fraction に対応する。

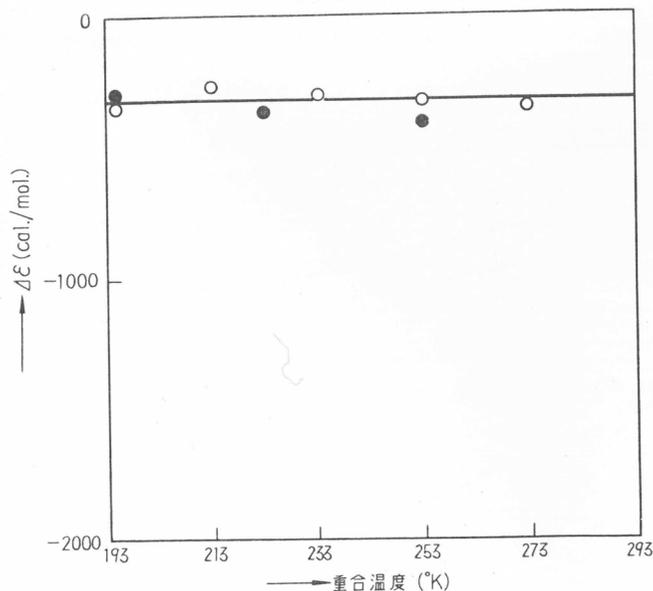
#### 3.1. Penultimate effect の实在の証明

理論的にこのような点が明らかにされたので, われわれは従来報告されている系で penultimate effect が存在するかどうか検討した。従来報告が十分でないものは一部われわれが実験をつけ加えた。



第7図 イオン重合したPαMS<sup>9)</sup>の  $\Delta\epsilon$  と重合温度の関係

○ : カチオン重合  
● : アニオン重合



第8図  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  触媒で得た PMVE の  $\Delta\epsilon$  と重合温度の関係

○ : n-ヘキサントルエン (50 : 50)  
● : トルエン

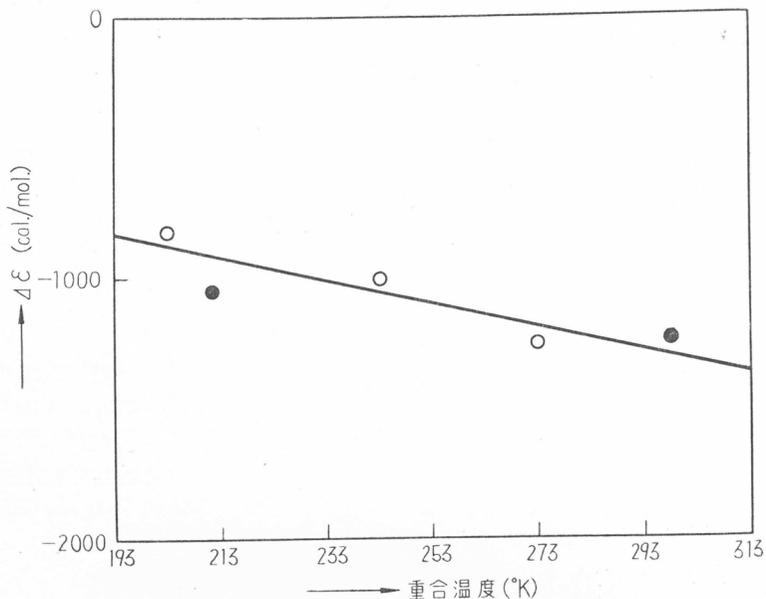
前章で  $\alpha\text{MS}$ , MVE および MMA について一定の  $\alpha$  が得られることを知ったので、これら一定の  $\alpha$  を示す系で penultimate effect がどのようなか(1)式にしたがって検討した。

$\alpha=1$  (penultimate effect が ない場合) であった  $\alpha\text{MS}$  については Braun ら<sup>9)</sup> の結果を検討した。第7図に示すように、カチオン重合においてもアニオン重合においても、実験誤差内で  $\Delta\epsilon=0$  であった。このことは  $\alpha$  値の検討と同じく、 $\alpha\text{MS}$  では penultimate effect が ないことを明確にしたものである。

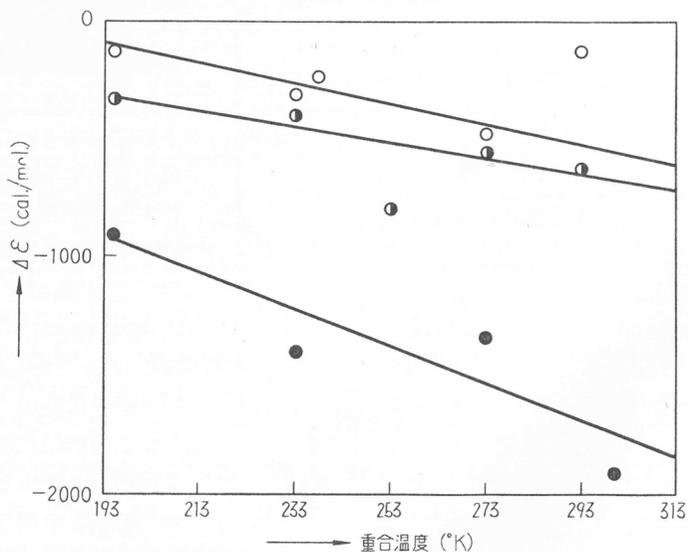
MVE は  $\alpha=0.75$  であった。われわれは  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  を触媒として  $-78^\circ\text{C} \sim 0^\circ\text{C}$  の範囲で重合を行なった。重合温度が高くなると、生成ポリマーの isotacticity は当然低下してくるが、第8図に示すように広い温度範囲にわたって  $\Delta\epsilon = -350$  cal/mol なるほぼ一定の値を示した。実験の温度範囲が狭いので  $\Delta\epsilon$  が温度と全く無関係かどうか結論できないが、この系では主として enthalpy の差に基づく penultimate effect が実在するのではないと思われる。つぎに  $\alpha=0.45$  と大きい penultimate effect の存在を暗示した *n*-BuLi 触媒による MMA の重合について、Bovey<sup>4)</sup> および Braun ら<sup>9)</sup> の結果を第9図に示した。これらは独立した研究であるが、第9図に見られるようにほぼ一本の直線で示される。この直線を延長すると

原点近くを通ることから、この系では主として entropy 項の関与した penultimate effect が実在することを示している。

MMA 誘導体については phenyl magnesium bromide 触媒による重合が松崎ら<sup>10)</sup>によって報告されている。第10図に示すように結果はかなりばらつきがあるが、一応 penultimate effect が実在すると考えて良いであろう。



第9図 n-BuLi 触媒でトルエン中で得た PMMA の  $\Delta\epsilon$  と重合温度の関係  
○ : Braun の結果<sup>5)</sup>  
● : Bovey の結果<sup>4)</sup>



第10図 PhMgBr 触媒で得た PMMA 誘導体<sup>10)</sup> の  $\Delta\epsilon$  と重合温度の関係  
○ : P tert BuMA  
◐ : P αMBMA  
● : P sec. BuMA

### 3.2. $\Delta\varepsilon$ と $\alpha$ の関係

さてこのように簡単な触媒を用いた系では, penultimate effect が実在することが証明された。つきは penultimate effect が重合条件でどのように変化するかを検討すべきであるが, その前に今まで用いてきた2つの異なる数値,  $\Delta\varepsilon$  と  $\alpha$  の間の関係を検討しよう。

(11)式の  $\left\{ \right\}$  の中は次のように変形される。

$$4 \frac{N_{ii}}{N} \cdot \frac{N_{ss}}{N} / \left( \frac{N_{is} + N_{si}}{N} \right)^2 = 4I \cdot S / H^2 \quad (12)$$

すでに第2章(8)式で示したように, triad の fraction  $I, S, H$  は  $P_{ii}$  および  $\alpha$  の関数として表わすことができるから, それを上式に代入すると

$$\frac{4IS}{H^2} = 4 \left\{ \frac{\alpha P_{ii}^2}{1 - (1-\alpha)P_{ii}} \right\} \left\{ \frac{(1-P_{ii})(1-\alpha P_{ii})}{1 - (1-\alpha)P_{ii}} \right\} / \left\{ \frac{2\alpha P_{ii}(1-P_{ii})}{1 - (1-\alpha)P_{ii}} \right\}^2 = \frac{1 - P_{ii}}{\alpha} \quad (13)$$

したがって  $\Delta\varepsilon$  と  $\alpha$  は次の簡単な関係で結びつけられる。

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_I + \varepsilon_s - 2\varepsilon_H = -kT \ln \left\{ \frac{1 - P_{ii}}{\alpha} \right\} \quad (14)$$

今  $P_{ii}$  と温度が一定であれば,  $\alpha$  が小さくなるにつれて(14)式の  $\left\{ \right\}$  内の分子は大となり,  $\Delta\varepsilon$  は負の大きな値となる。このことは penultimate effect が大きいと  $\alpha$  が小さくなり,  $\Delta\varepsilon$  が負の大きな値となることを示している。このように  $\alpha$  と  $\Delta\varepsilon$  は同じ事柄を異なる観点から見ていたことがわかる。

### 3.3. $\beta$ -値の導入

$\Delta\varepsilon$  は penultimate effect の実在を知るために有意義であるが, これは isotactic 付加, および syndiotactic 付加と heterotactic 付加の自由エネルギーの差を示すのみであって,  $(\varepsilon_I - \varepsilon_H)$

と  $(\varepsilon_S - \varepsilon_H)$  のいずれが主要な要素であるかを見るのには適していない。その点  $\alpha$  は  $\alpha = \frac{P_{is}}{P_{ii}}$

と isotactic 付加における penultimate effect の大きさを見るのに都合がよい。ここでわれわれは syndiotactic 付加の penultimate effect を直観的に見やすいように, 次式によって定義される parameter  $\beta$  を導入する。

$$\beta = \frac{P_{is}}{P_{ss}} \quad (15)$$

この定義から見られるように,  $\alpha$  と同様に  $\beta$  が1より小さいことは, syndiotactic 結合の次には syndiotactic 付加が起こり易いことを意味している。しかしここで  $\beta$  は独立な変数でなく,  $P_{is}, P_{ss}$  が  $\alpha$  と  $P_{ii}$  の関数であるから,  $\beta$  も当然  $\alpha$  と  $P_{ii}$  で示すことができる簡単な計算によって(16式)の関係が得られることがわかる。

$$\beta = \frac{1 - P_{ii}}{1 - P_{ii}\alpha} \quad (16)$$

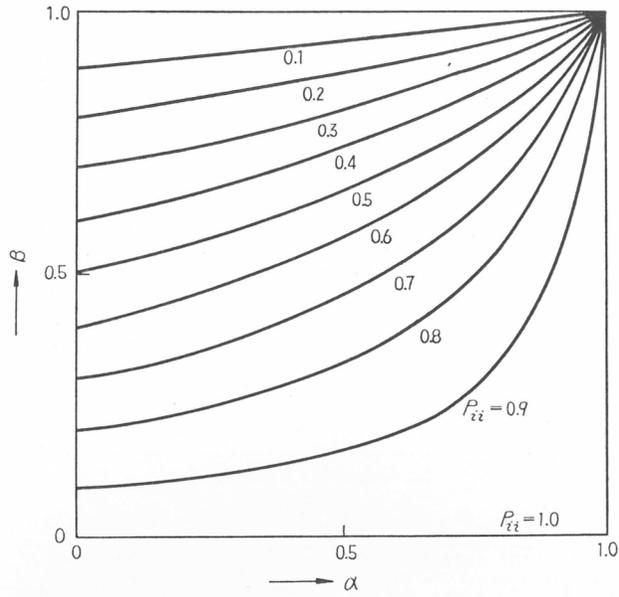
すなわち一定の  $P_{ii}$  ならば  $\alpha$  が減少すると  $\beta$  も減少し, 一定の  $\alpha$  ならば  $P_{ii}$  が増加すると  $\beta$  は減少する。この関係を第11図に示す。

また(8)式に示したように triad の tacticity が  $P_{ii}$  と  $\alpha$  で示されたが, これらの値が  $\alpha$  および  $\beta$  によっても表わされることを示している。 $\alpha, \beta$  のパラメーターを用いると  $\Delta\varepsilon$  についての(11)式は(17)式で示される。

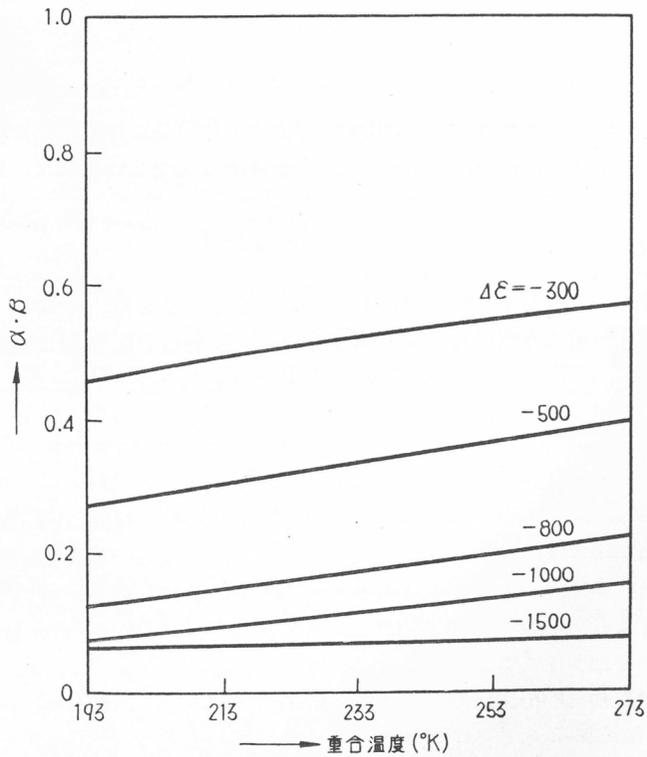
$$\Delta\varepsilon = -kT \ln \{1/(\alpha \cdot \beta)\} \quad (17)$$

$\Delta\varepsilon$  が重合温度に無関係に一定である時  $\alpha$  および  $\beta$  が重合温度にどの様に依存するかは興味ある問題である。普通行なわれている室温から  $-80^\circ\text{C}$  の範囲では  $\Delta\varepsilon$  の値に応じて第12図に示す

程度の変化を与える。



第11図 一定の  $P_{ii}$  におけるパラメータ  $\alpha$  と  $\beta$  の関係



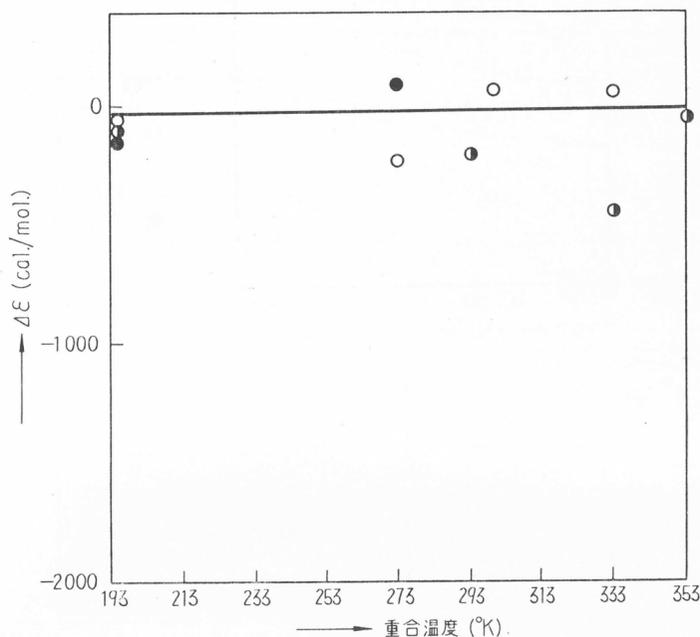
第12図 一定の  $\Delta \epsilon$  値における重合温度と  $\alpha \cdot \beta$  の値の関係

#### 4. Penultimate effect と重合条件の関係

前章までに penultimate effect を示す種々のパラメーターを提案して来たが、つぎにこれらの値が重合系によりどのように変化するかを吟味して見る。

##### 4.1. ラジカル重合

ラジカル重合では低温で重合すると syndiotactic ポリマーが得られることが知られている。そしてすべてのビニルモノマーについて MMA で明らかにされたように penultimate effect が無いと考えられていた。いま MMA 以外のモノマーについて  $\Delta\epsilon$  と重合温度の関係を検討する。第13図に示すように各種メタクリル酸エステル<sup>10)</sup>では一応 penultimate effect はないと考えて差支えない。



第13図 ラジカル重合したポリメタクリル酸エステル<sup>10)</sup>の  $\Delta\epsilon$  と重合温度の関係

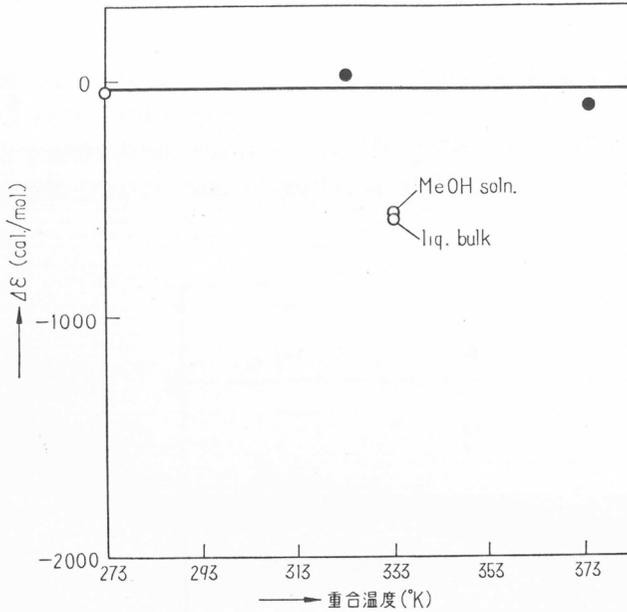
- : P tert. BuMA
- ◐ : P  $\alpha$ MBMA
- : P sec. BuMA

一方放射線固相重合と液相重合の比較で、メタクリル酸と barium methacrylate dihydrate についての興味ある結果が Morawetz<sup>11)</sup>らによって報告されている。第14図に示すように固相重合では penultimate effect は認められないのに、メタクリル酸の液相重合では明らかに  $\Delta\epsilon = -600$  cal/mol なる penultimate effect が認められた。実験例が少ないが、液相で得たポリマーの方が syndiotacticity が大きいことと考えると興味深い問題である。

最近 Tincher<sup>12)</sup>はポリ塩化ビニル (PVC) の NMR スペクトルの測定で triad の tacticity を求めている。その結果を解析すると第15図のように、かなり大きい penultimate effect が存在することになる。しかしこの Tincher らの NMR スペクトルの解析法にはかなり疑問がもたれるので、ここでは図を示すのみで詳細な議論は差しひかえる。

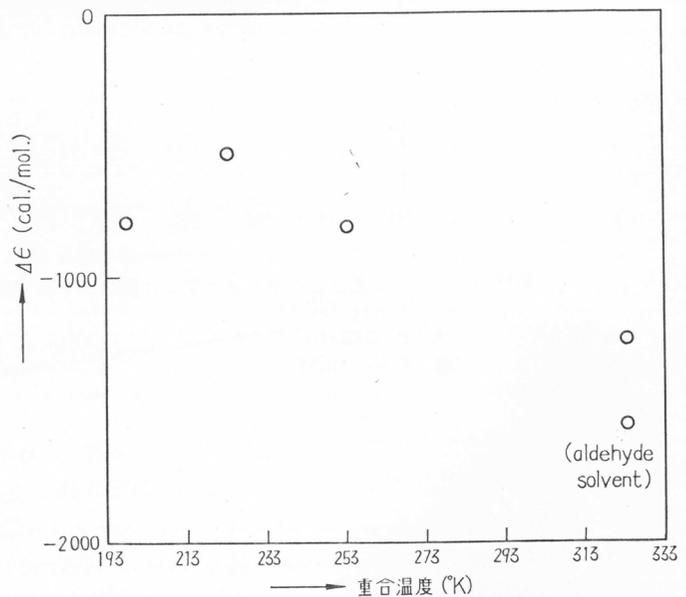
以上ラジカル重合の結果をまとめると、測定に問題のある PVC は別として、メタクリル酸の

溶液重合を除いて, 従来の考え通り penultimate effect は認められなかった。メタクリル酸についてはさらに研究が必要である。



第14図 放射線固相重合した Poly Methacrylic Acidと Poly Barium Methacrylate Dihydrate<sup>11)</sup> の  $\Delta\epsilon$  と重合温度の関係  
○ : Poly Methacrylic Acid  
● : Poly Barium Methacrylate Dihydrate

第15図 ラジカル重合した PVC<sup>12)</sup> の  $\Delta\epsilon$  と重合温度の関係



#### 4.2. イオン重合

##### (a) モノマーの種類の影響

すでに penultimate effect の実在性を見るため, 二, 三のモノマーについて  $\alpha$  および  $\Delta\epsilon$  を求めた。その結果をまとめて第2表に示した。第2表の上部に示したように,  $\alpha$ MS のような無極性モノマーでは, どのような触媒を用いても penultimate effect は認められない。それが

第2表 モノマーの構造と Penultimate effect の関係

モノマー	重 合 条 件		I の 範 囲 (%)	$\Delta\epsilon$ (cal/mol)	$\alpha$
	触 媒	溶 媒			
$\alpha$ MS	カチオン触媒 アニオン触媒	各 種	30-90	0	1.0
MVE	$\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	各 種	40-60	-350	0.75
MMA	BuLi	Toluene	80-90	-1200 (0°C)	0.45

PhMgBr 触媒 ; Toluene の 溶媒 (0°C の  $\Delta\epsilon$  の比較)

$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -(\text{CH}_2-\text{C})- \\   \\ \text{C}=\text{O} \\   \\ \text{O} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$ <p>-1000 cal/mol</p>	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -(\text{CH}_2-\text{C})_n- \\   \\ \text{C}=\text{O} \\   \\ \text{O} \\   \\ \text{CH} \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_3 \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_3 \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_3 \end{array}$ <p>-1500 "</p>	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -(\text{CH}_2-\text{C})_n- \\   \\ \text{C}=\text{O} \\   \\ \text{O} \\   \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$ <p>-400 "</p>	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -(\text{CH}_2-\text{C})_n- \\   \\ \text{O} \\   \\ \text{C}=\text{O} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ <p>-600 "</p>
---	--	--	---

MVE から MMA とモノマーの置換基が極性を増すにしたがって penultimate effect は増大する。一方第2表の下に示すようにメタクリル酸エステルの重合では、エステル基の分枝が多くてかさ高くなると penultimate effect が減少する傾向にある。このことは penultimate effect が置換基のかさ高さによる立体的な反撥に基づくものでないことを示している。

(b) 触媒の影響

$\alpha$ MS では、触媒の種類を変えても penultimate effect は認められなかった。また MVE については現在まで触媒を変えた研究は少なく、触媒による差は認められていない。

MMA については同一条件で触媒のアルキルアルカリのアルカリ金属を変えた重合が行なわれており、対カチオンの影響を見ることができる。Braun ら<sup>5)</sup>の結果を計算して第3表にまとめ

第3表 MMA の立体規則性重合の penultimate effect におよぼすアルカリ金属カチオンの影響

溶 媒	ト ル エ ン			ピ リ ジ ン		
	I	S	H	I	S	H
立体構造 (%)						
Li <sup>+</sup>	72.0	10.7	17.3	8.2	60.0	31.8
Na <sup>+</sup>	56.7	12.4	30.9	11.9	42.3	45.8
K <sup>+</sup>	34.6	23.3	42.4	14.0	33.4	52.9
パラメーター	$\Delta\epsilon$	$\alpha$	$\beta$	$\Delta\epsilon$	$\alpha$	$\beta$
Li <sup>+</sup>	-1250	0.48	0.19	-350	0.62	0.83
Na <sup>+</sup>	-600	0.70	0.48	0	1.0	1.0
K <sup>+</sup>	-300	0.75	0.71	+200	1.3	1.2

た。重合は $0^{\circ}\text{C}$ と $-60^{\circ}\text{C}$ で行なわれているがここでは $0^{\circ}\text{C}$ の結果を示した。

まずトルエン中での isotactic 重合の結果を見ると,  $\text{Li}^+$  触媒では I fraction が一番多い P MMA が得られ penultimate effect も他の  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  に対して一番大きい。これは先のモノマーの構造から推定されたように penultimate effect が置換基間の反撥によるものでなくて、むしろ触媒が関与した触媒と penultimate unit の極性置換基間の相互作用によることを示している。このことは第1図に示した Bawn ら<sup>2)</sup> の model がかなり MMA の重合には妥当なことを示している。この場合先にも述べたように,  $\alpha$  が小さく penultimate effect の大きい系では  $\beta$  も小さいことは注目すべきである。そしてピリジン中の syndiotactic 重合においても,  $\text{Li}^+$  の場合に S fraction が多い PMMA を生じ, penultimate effect が大きいことは興味深い。

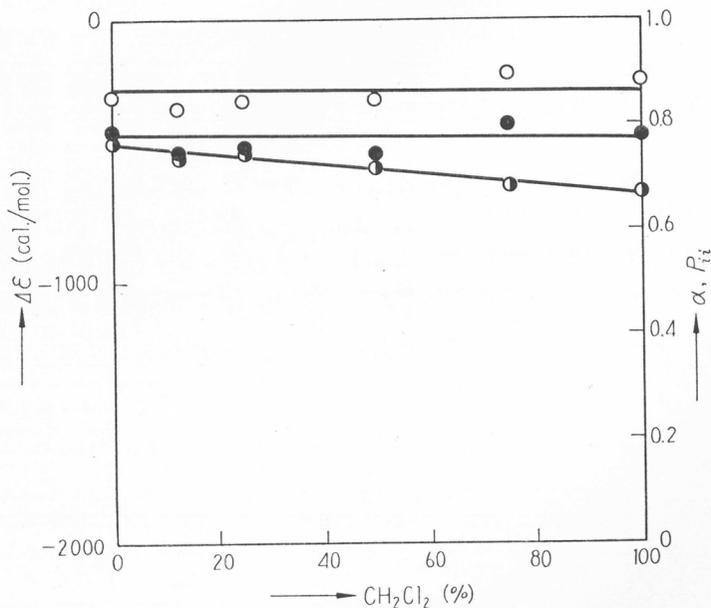
### (c) 溶媒の影響

$\alpha\text{MS}$  についてはどのような溶媒を用いても,  $\alpha=1$ ,  $\Delta\epsilon=0$  で penultimate effect は認められなかった。

しかし上述のようにイオン重合における penultimate effect が、すべて触媒から生じた対イオンと penultimate unit の極性の相互作用であるとするならば、対イオンを溶媒するような溶媒を用いると penultimate effect は減少する筈である。溶媒によっては予想通り少量の添加で penultimate effect の大きく変化するものもあるが、他方  $P_{ii}$  を減少しても、 $\alpha$  や  $\Delta\epsilon$  の値を変えない溶媒もある。

$\alpha=0.75$ ,  $\Delta\epsilon=-350\text{cal/mol}$  と比較的 penultimate effect の小さかった MVE- $\text{BF}_3\cdot\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  系の重合で、無極性溶媒であるトルエンに極性溶媒である  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  を加えると、 $P_{ii}$  は減少するが  $\alpha$ ,  $\Delta\epsilon$  は第16図に示すように一定である。

このことは次の2つの事実のいずれかによるものであろう。1つは penultimate effect で対



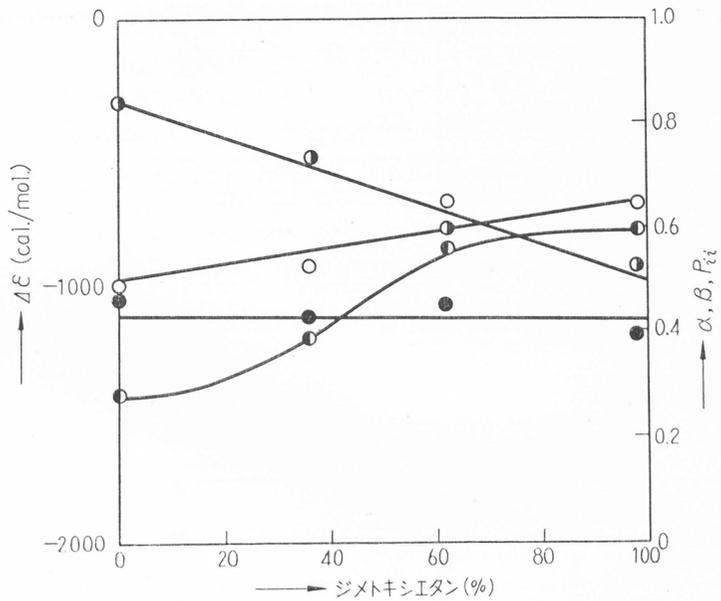
第16図 トルエン—塩化メチレン系で  $\text{BF}_3\cdot\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ,  $-78^{\circ}\text{C}$  で得た PMVE の溶媒組成と  $\Delta\epsilon$ ,  $\alpha$ ,  $P_{ii}$  の関係  
 ○ :  $\Delta\epsilon$   
 ● :  $\alpha$   
 ● :  $P_{ii}$

アニオンと penultimate unit の methoxyl 基との相互作用が弱いか、(cf. 第1図(b)) 今1つは  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  が生長末端の炭素カチオンを溶媒和して  $P_{ii}$  は小さくするが、対イオンを十分に溶媒和しない、という2つが考えられるが今のところこれを確める手段はない。

しかし MMA のアニオン重合では多くの実験結果があり、種々の場合のあることが明確に示される。

MMA の  $\text{BuLi}$  によるトルエン中の重合では、極性溶媒である、dimethoxyethane, pyridine THF を加えると I fraction が減少して S fraction は増加し、dimethoxyethane 中では (I: 16%, S: 55%, H: 29%) となり、pyridine 中では (I: 8%, S: 61%, H: 31%) となり、共に syndiotactic 部分が多くなる。しかしこの場合、dimethoxyethane の増加では第17図に示すように  $P_{ii}$  は急激に減少する。

一方  $\alpha$  はほとんど変化しないで、 $\beta$  は若干増加するが全体としての  $\Delta\epsilon$  の変化は少ない。このように  $\alpha, \beta$  を用いると  $\Delta\epsilon$  だけでなく、いずれの penultimate effect が変化するかを検討するのに都合がよい。pyridine, THF<sup>13)</sup> 中では極性溶媒の少量の添加によって  $P_{ii}$  も penultimate effect も減少する(第18図および第19図)。第18図に示したように pyridine は dimethoxyethane と異なり  $\alpha$  も  $\beta$  も共に変化する。



第17図 トルエン—ジメトキシエタン系で  $\text{BuLi}$ ,  $-30^\circ\text{C}$  で得た PMMA<sup>9)</sup> の溶媒組成と  $\Delta\epsilon$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $P_{ii}$  の関係

- :  $\Delta\epsilon$
- :  $\alpha$
- ◐ :  $\beta$
- ◑ :  $P_{ii}$

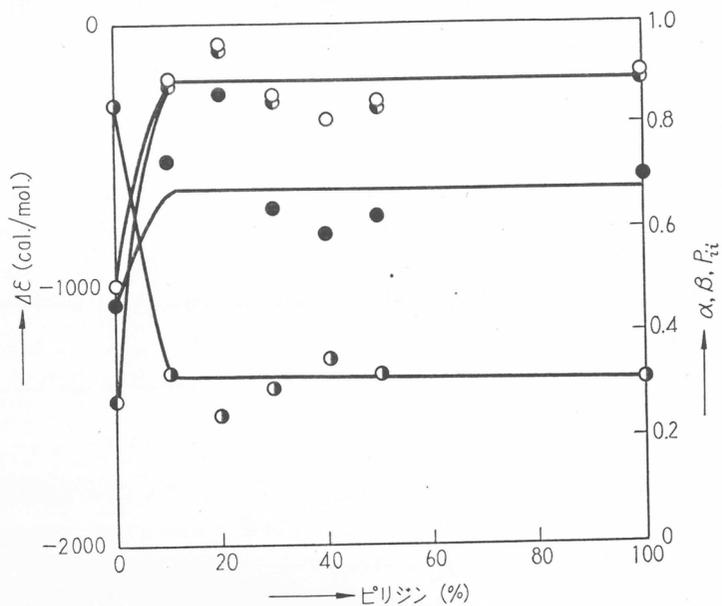
このような溶媒の差は、多分溶媒が対カチオンのアルカリ金属を強く溶媒和するかどうかにかかっているものであろう。pyridine

は dimethoxyethane より溶媒和力が強いということは十分考えられるところである。

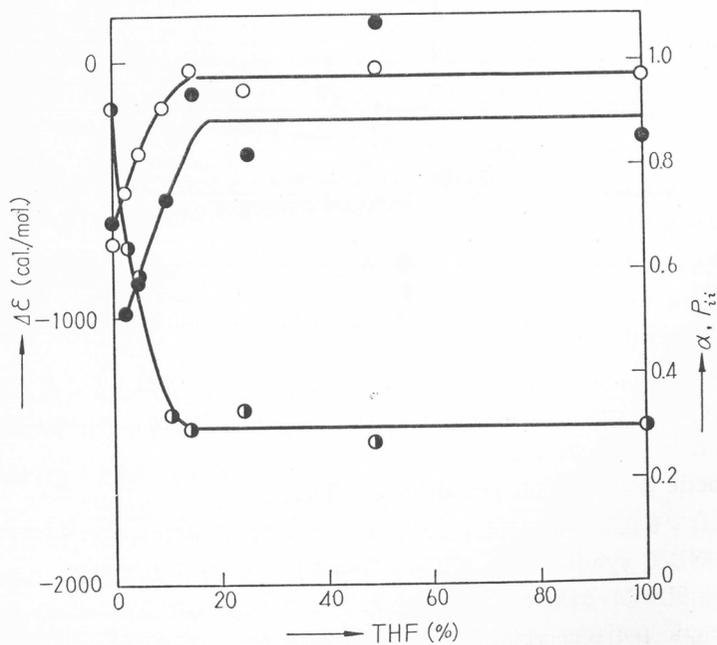
極性溶媒を用いると penultimate effect および生長末端と対イオンの作用が減少して isotacticity を減ずることが理解された。

(d) Syndiotactic 重合における penultimate effect

従来イオン重合でも遊離イオンに近い形で、対イオンの影響がない状態で低温重合を行なうと、ラジカル重合と同じく syndiotactic ポリマーが得られると考えられて来た。しかし第3表およびその他の実験結果から、MMA では一般に  $\alpha$  が小さい penultimate effect の大きい触媒系の方が syndiotactic polymer は生じやすいことが結論される。換言すれば従来 isotactic ポリマーは stereoblock で syndiotactic ポリマーは random であると考えられていたが、MMA ではどちらも stereoblock になりやすいことがわかって来た。こうなると対イオンが全く関与し



第18図 トルエン-ピリジン系で BuLi,  $-30^{\circ}\text{C}$  で得た PMMA<sup>5)</sup> の溶媒組成と  $\Delta\varepsilon$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $P_{ii}$  の関係  
○ :  $\Delta\varepsilon$ , ● :  $\alpha$ , ◐ :  $P_{ii}$ , ◑ :  $\beta$



第19図 トルエン-THF系で BuLi,  $-78^{\circ}\text{C}$  で得た PMMA<sup>13)</sup> の溶媒組成と  $\Delta\varepsilon$ ,  $\alpha$ ,  $P_{ii}$  の関係  
○ :  $\Delta\varepsilon$ , ● :  $\alpha$ , ◐ :  $P_{ii}$

ない完全な遊離イオンよりも、むしろ対イオンが何らかの形で生長ポリマーと相互作用のある系の方が syndiotactic ポリマーを生じやすいということになる。この点は syndiotactic ポリマーの合成にも関連して、今後解明せねばならない重要な問題であるが、ここでは問題を提起するにとどめておく。

5 結 語

以上の結果をまとめると第4表に示すようになる。このように均一系触媒による重合において、

第4表 Penultimate effect のまとめ

機 構	Penultimate Effect	
	な し	あ り
ラ ジ カ ル (低 温)	S-rich メタクリル酸エステル (固相重合)	S-rich メタクリル酸液相重合 VC(?)
カ チ オ ン (均一系触媒)	I-rich $\alpha$ MS	Solvent effect
		な し      あ り
ア ニ オ ン (均一系触媒)	H-rich MMA-Na    ピリジン  MMA-K    ジメトキシエタン	I-rich MVE
		MMA-R alkali ピリジン, THF ジメトキシエタン( $\beta$ のみ)
		I-rich ← → S-rich $\alpha < 1, \beta < 1$ の方が I も S も生じ易い

penultimate effect の存在する多くの系が認められている。そして極性溶媒の影響の仕方より考えて、MMA のアルキルアルカリ触媒による重合では penultimate effect は対イオンと penultimate unit の相互作用ということができる。しかし MVE のカチオン重合では極性溶媒を加えても penultimate effect は変化せず、ラジカル重合でも penultimate effect の存在する系がある。これらのことは対イオンの関与しない penultimate unit のみによる penultimate effect の存在することを示している。

従来 isotactic 重合については上述のような penultimate effect を考慮したモデル、たとえば第1図が提出されている。しかし MMA の重合では isotactic 結合の次に isotactic 付加が起こりやすい時は、同時に syndiotactic 結合の次に syndiotactic 付加が起こりやすいという条件を満足せねばならず、この点で従来のモデルは不十分で今後改良されねばならない。また panultimate effect を考慮した syndiotactic 重合のモデルも将来に残された問題である。

本研究を行なうに当り種々御教示を頂いた呉羽紡（現東洋紡）高槻研究所の中条利一郎博士に感謝します。

## 文 献

- 1) 古川淳二, 工化, **68**, 763 (1965)
- 2) C.E.H. Bawn, A. Ledwith. *Quart. Rev.*, **16**, 361 (1962)
- 3) T. Higashimura, T. Yonezawa, S. Okamura, K. Fukui, *J. Polymer Sci.*, **39**, 487 (1959)
- 4) F.A. Bovey, G.V.D. Tiers, *J. Polymer Sci.*, **44**, 173 (1960)
- 5) D. Braun, M. Herner, V. Johnsen, W. Kern, *Makromol. Chem.*, **51**, 15 (1962)
- 6) Y. Sakurada, A. Nishioka, *J. Polymer Sci.*, **B1**, 633 (1963)
- 7) S. Brownstein, S. Bywater, D.J. Worsfold, *Makromol. Chem.*, **47**, 127 (1961)
- 8) D. Braun, G. Heufer, U. Johnsen, K. Kolbe, *Ber. Bunsenges.*, **38**, 959 (1964)
- 9) R. Chujo, *J. Phys. Soc., Japan, in press.*
- 10) 松崎啓, 石田 彰, 館野紀昭, 朝倉忠雄, 長谷川章, 為田周明, 工化, **68**, 852 (1965)
- 11) H. Morawetz, *I. Polymer Sci.*, **C1**, 65 (1963)
- 12) W.C. Tincher, *Makromol. Chem.*, **85**, 20 (1965)
- 13) 結域平明, 太田浩二, 畑田耕一, 村橋俊介, 第14回高分子討論会要旨集, P. 67 (1965)

# 立体選択反応の量子化学

福井 謙 一\*

## 1. 立体選択性

芳香族化合物の核置換反応において、試薬により置換しうる非等価な水素原子がいくつかあるとき、その反応性は一般に異なる。これは置換基や縮合核の配向効果 (orienting effect) と呼ばれる。このような反応性の相違は、飽和の化合物の非等価な同種原子のあいだにもみられる。たとえば1つの分子のなかに一級、二級、三級の炭素原子が存在するパラフィン炭化水素では、ラジカル的水素引抜反応にたいして一般に三級の水素原子の位置がもっとも反応性に富み、二級の水素原子がそれにつき、一級の水素原子はもっとも安定である。この現象も分子内の配向 (orientation) という概念に包括されてよい。

通常の場合、配向ということばは、有機分子内のどの原子 (多くは炭素原子) の場所が反応性に富むかを問題にする場合に使われることが多い。これにたいして、1つの炭素原子についての非等価な同種原子 (主として水素原子) のうち、どの原子が反応し易いか、あるいはまた1つの原子にたいして反応試薬がいかなる方向から攻撃するかによって、異なった反応生成物を生成する場合、非等価な同種原子 (あるいは攻撃方向) の反応性の相違は**立体選択性** (stereoselectivity) と呼んでよいであろう。立体選択的な反応には、なお開環、環化、異性化などの分子内反応に伴なう非等価な反応方向にもとづくもの、反応試薬の配位の向きの非等価性にもとづくもの (Diels-Alder 付加におけるエンドーエキソ選択性など) を含ませてよいであろう。このようにして、一般に、空間的な非等価性にもとづく同種反応性の相違を立体選択性と呼んでよいであろう。これにたいして配向性は、位置的な非等価にもとづく同種反応の反応性の相違であるというのである。しかしながら**立体選択** (stereoselection) と配向との区別は、決して本質的なものではなく、むしろ統一的な1つのことばで両者を包括せしめるのが合理的であるかも知れない。

なお**立体特異的** (stereospecific) ということばは、**立体選択的** (stereoselective) ということばとほぼ似た意味に使われることもあるが、一般に立体選択的ということばに比して、その選択性の度合いが大きい場合によく用いられる<sup>1)</sup>。この意味で、立体選択的ということばの方が、立体特異的ということばよりも適用性が広く、より融通性に富む概念に対応すると考えられるので、ここでは多くの場合に立体選択的ということばを採用することにした。また**立体規則的** (stereoregular) という語は、重合反応の形式あるいは生成重合体の構造などの説示に使われ、立体特異的な過程の継起の結果として解せられることは周知のとおりである。

## 2. 配座解析の量子化学

分子の問題を量子力学で論ずるには、通常**断熱近似** (adiabaticity approximation) と呼ばれる近似が使われる<sup>2)</sup>。この近似では、核の質量が電子の質量に比べて大きいことを利用し、分子の波動関数を電子に関する波動関数と核の運動に関する波動関数との積で近似する。電子に関する波動関数は、固定した相対配置にある核系の場についていちいち定められる。このようにしてその定常状態のエネルギーが、核系の相対配置を定めるのに必要かつ充分な数の変数  $r_1, r_2, \dots, r_n$  を

\* 石油化学教室

径数として求められる。いま核の数を  $N$  とすると、 $n=3N-6$  ( $N=2$  のときは  $n=3N-5$ ) である。このようにして求めたエネルギー (電子の運動のエネルギーおよび電子と固定核とよなる系のクーロンポテンシャルとの和) は断熱ポテンシャル (adiabatic potential) と呼ばれる。断熱ポテンシャルを  $r_1, r_2, \dots, r_n$  の関数として求めたものをポテンシャルエネルギー関数と呼び、 $V(r_1, r_2, \dots, r_n)$  と表わすことにする。この関数は一般にいくつかの平衡点 ( $\frac{\partial V}{\partial r_i} = 0$  ( $i=1, 2, \dots, n$ )) を満足し、かつその点の  $V$  の値が充分近くの任意の点における  $V$  の値よりも小さいような点) をもつ。この平衡点のなかには、いわゆる構造異性、幾何異性などの異性体 (isomer) にあたるもののほか、異なる配座 (conformation) に対応するもの (“conformer”) を含む。ここで配座とは、単結合の回転によって生ずる平衡点をいう。量子力学的な配座の定義と、有機化学で一般にいわれている意味とは、配座を定めるエネルギーとして、断熱ポテンシャルのみをとるか、全分子エネルギーをとるかの点で曖昧な不一致点を残す。

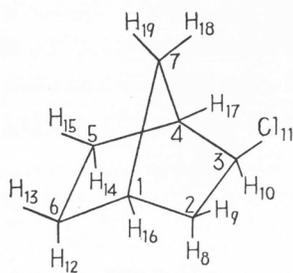
平衡点の安定の度合は、その近傍のポテンシャル関数の谷の深さによってきまる。1つの平衡点の充分安定であるとき、その核配置がきまると、その核配置に対する核系の波動関数が、近似的に振動、回転、併進の各波動関数の積として求められ、対応する核系のエネルギーがえられる。

配座解析の結果と対比されるべき量子力学的な計算は、結局各平衡点に対応した断熱ポテンシャルの値の比較に帰せられる。1つの平衡点における断熱ポテンシャルの計算は、一般に分子の電子状態のエネルギーの算出の問題として、量子化学の最大の課題であり、現在二原子分子についてはかなり精確な計算が可能であるが、対称性の小さい、複雑な多原子分子では、配座のエネルギーの絶対的大きさを算出する実際的な方法は、現在のところ残念ながら知られていない。たとえば簡単な炭化水素の分子内廻転のポテンシャル障壁の高さすら、実用的に満足される程度に計算する理論的手段は知られていない。

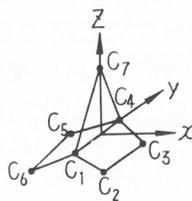
Sandorfy ら<sup>3,9)</sup> およびわれわれ<sup>4,5,14)</sup> は、以前より飽和化合物のヒュッケル分子軌道法を發展させたが、この方法に関連して近年 Hoffmann が發展させた飽和化合物の拡張ヒュッケル分子軌道法と呼ばれる方法<sup>6)</sup> は、その理論的信頼度が充分明確とはいえないまま、複雑分子にたいしてより適切な他の方法がなかったため、やむを得ず複雑分子の断熱ポテンシャルの近似計算に用いられた。しかしながら、配座間のエネルギー差は、通常たかだか数キロカロリーというような、一般の電子状態のエネルギーの大きさの程度に比してきわめて小さい値で、誤差の範囲を常にこのような小さい範囲に止めるようになるまでは、この方法はかなりの改善を経なければならない。しかしながら、ある限られた範囲の化合物において、単に2つの配座間のエネルギーの大小関係のみを問題にする場合は、拡張ヒュッケル法が成功する場合もすくなくなく<sup>6,7)</sup>、またあい異なる配座間の安定度の定性的な比較は、部分的な量子力学的ないしは半経験的な考察を用いて論じられる場合もある<sup>11)</sup>。いずれにしろ決定的に信頼しうる配座解析の量子力学的方法は、将来の發展にまたねばならないが、ここで目的とするのは立体選択性の量子化学的原理について述べることであって、その原理自体は今後拡張ヒュッケル法の改良がなされ、あるいは、さらにもっと信頼度の高い近似方法が出現したとしても、根本的に変えることはないと思われるので、以下の問題の計算には、多くの場合ヒュッケル法あるいは拡張ヒュッケル法を採用することにする。より信頼度の高い方法として期待されるものとしては、目下米沢研究室でつくられつつある飽和化合物の SCF 法<sup>10)</sup>、あるいは Pople らの最近提出した近似法などがある。

一例として2-クロルノルボルナンの拡張ヒュッケル法による計算例をつぎに掲げる。各原子の番号および各核の位置座標を第1表に示す。計算機にほうり込むのはこの座標と、各原子軌道のクーロン積分として採用されたつぎの値だけである。

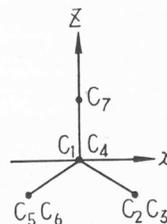
第1表 2-クロルノルボルナンの計算例



2-エキソクロルノルボルナンの各原子の番号



直角座標系



各核の位置座標 (Å)

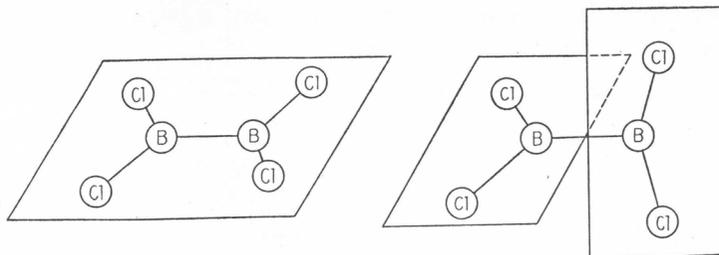
核	x	y	z	核	x	y	z
C <sub>1</sub>	0.000000	1.142560	0.000000	Cl <sub>11</sub>	2.711316	1.399151	-0.158786
C <sub>2</sub>	1.216496	-0.770000	-0.867719	H <sub>12</sub>	-1.103405	-1.157443	-1.880239
C <sub>3</sub>	1.216496	0.770000	-0.867719	H <sub>13</sub>	-2.137035	-1.157443	-0.431144
C <sub>4</sub>	0.000000	-1.142560	0.000000	H <sub>14</sub>	-1.103405	1.157443	-1.880239
C <sub>5</sub>	-1.216496	0.770000	-0.867719	H <sub>15</sub>	-2.137035	1.157443	-0.431144
C <sub>6</sub>	-1.216496	-0.770000	-0.867719	H <sub>16</sub>	0.000000	-2.101158	0.518835
C <sub>7</sub>	0.000000	0.000000	1.032549	H <sub>17</sub>	0.000000	2.101158	0.518835
H <sub>8</sub>	1.103405	-1.157443	-1.880239	H <sub>18</sub>	0.889981	0.000000	1.661861
H <sub>9</sub>	2.137035	-1.157443	-0.431144	H <sub>19</sub>	-0.889981	0.000000	1.661861
H <sub>10</sub>	1.103405	1.157443	-1.880239				

H(1s) = -13.60 eV, C(2s) = -21.43 eV, C(2p) = -11.42 eV,  
Cl(3s) = -25.23 eV, Cl(3p) = -13.34 eV.

この報告におけるすべての拡張ヒュッケル法の計算を通じ、うゑに掲げた値を共通に採用している。このようにして解かれる永年方程式の次数は43次、IBM 7090 使用による計算所要時間は2.38分であつて、それによつてこの核配置における全エネルギー、各分子軌道における各原子軌道の係数、各原子軌道の電子密度 (orbital population)、各原子の電子密度 (atom population)、各結合の結合次数 (bond population) などの諸量が一挙に得られる。

つぎに B<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> 分子の配座解析にたいする計算例<sup>7)</sup>を挙げる。クーロン積分の値として採用されたのはつぎの値である。

B(2s) = -14.91 eV, B(2p) = -8.42 eV, Cl(3s) = -22.23 eV, Cl(3p) = -13.34 eV



結重型

喰違型

蝕重型 (eclipsed) および喰違型 (staggered) の2つについて計算され、喰違型の方がわずかに安定であると計算されたが、これは実験結果<sup>12)</sup>と一致する。

つぎに配座と反応速度との関係について簡単に触れておく。いま1つの分子において、第 $m$ 番目の配座をとる確率(単位時間のうち、この配座にある時間)を $p_m$ 、この配座において第 $i$ 番目の区別しうる生成物(たとえば立体異性体)を生成する反応方向の速度を $v_m^{(i)}$ と表わすと、生成物中において第 $i$ 番目のもののみいだされる割合 $y_i$ は

$$y_i = \frac{\sum_m p_m v_m^{(i)}}{\sum_m \sum_j p_m v_m^{(j)}}$$

のような式で与えられるであろう。この式の分子において、たとえ $p_m$ が小さくとも、 $v_m^{(i)}$ がある $i$ に関してのみきわめて大きいような配座 $m$ が存在すれば、その配座はその $i$ にたいする $y_i$ の値に大きく寄与することになる。配座というものを、かりに核を固定させた分子種と考えたとき、その配座における反応性を論ずることは実験的にも理論的にもいまだ確立されていない。しかしながら、あとで述べる理論的反応性指数の値により、その反応性の大小の見当をつけることは可能である。また各配座に存在する確率については、いまもしも各配座間の振動廻転エネルギー差を電子状態のエネルギー差に比して小さいとして無視しうるものとすれば、配座 $m$ に対応する断熱ポテンシャルを $W_m$ としたとき、その配座をとる確率 $p_m$ は近似的に

$$p_m = \frac{e^{-\frac{W_m}{RT}}}{\sum_n e^{-\frac{W_n}{RT}}}$$

で与えられる。

なお実験結果の解釈に当っては、反応に際しての立体選択性と、反応生成物の分子構造上の立体的な安定性の相違による選択的生成とは、厳に区別されねばならない。たとえばシクロヘキシルラジカルとメチルラジカルとの再結合反応を仮想し、生成したメチルシクロヘキサンが常温において優先的にエカトリアル-メチル配座をとることがわかったとしても、これは椅子型シクロヘキシルへのメチルのエカトリアル方向よりの選択的攻撃の結果と直接関連するものではなく、生成物の構造上の熱力学的安定性にもとづくものであることに注意を払わねばならない。同時にまた、立体選択性の原因となる遷移状態の配座は、必ずしも遊離分子のもっとも安定な配座に対応しないことにも注意せねばならない。遷移状態の配座のうち、エネルギーの高いものが立体選択性に寄与する場合には、反応温度が低いほど選択性が低下する場合がある。

### 3. 配 向 理 論

芳香族化合物および不飽和化合物の量子化学的配向理論にかんしては、すでに9年前、本講義集において報告した<sup>13)</sup>。同様な基礎にもとづく配向理論は、その後飽和化合物にも拡張され、その有用性が明らかにされた<sup>4,9,14)</sup>。

これらの報告における主題となったのは、いわゆるフロンティア電子理論と呼ばれるもので、その骨子とするところは、2つの分子(原子、イオン、ラジカルなども含む)A、Bのあいだに起きる化学反応(分子化合物の形成や溶媒和、固体との相互作用などのうち、取扱可能なものをも含む)において可能な変化は、AB間の電荷伝達相互作用あるいは電子交換相互作用(もしくはこの両方)をできるだけ容易にするような道筋をとって起きるとするものである。このため遷移状態の近くでは、分子Aの最高被占準位と分子Bの最低空準位、あるいは分子Aの最低空準

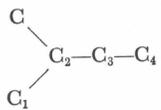
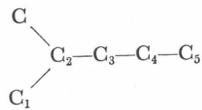
位と分子Bの最高被占準位（ラジカルの関与する相互作用ではその半占準位がこれらの準位のかわりをつとめる）というような特定準位の分子軌道が、たがいにいできるだけエネルギーの安定化に寄与するような方向に重なり合おうとし、その際これら特定準位のエネルギー値が互に近よる方向に核配置が変化するため、これら特定準位の相互作用エネルギーに対する寄与はいよいよ大きくなる。このようにしてこれら特定準位（フロンティア準位）にある電子の分布や軌道の拡がり具合が、結局遷移状態における安定化を支配することになり、反応の起る位置（配向）およびその相対的な反応速度、ならびに反応試薬の近づく方向および反応にともなう立体化学変化の方向（立体経路）などを決めるにあたって本質的に重要な役割を演ずると考える。

このような仮定の理論的根拠は、最近飽和、不飽和を問わずひろく一般の反応体と試薬との相互作用系について、電子間の相互作用を考慮し電子配置間の相互作用を考えた、より近似の高い計算にもとづいて与えられた<sup>15)</sup>。

フロンティア電子理論の応用の1つは、いうまでもなく、分子内配向性の説明であり、これには前記特定準位の電子密度（フロンティア電子密度が関与する。この方法によって不飽和化合物の反応の配向性がどのように説明されるかは、すでに前回の報告<sup>13)</sup>において詳しく述べ、またこの理論のその後の拡張や発展については多くの論文<sup>16)~19)</sup>や総説、成書<sup>20)</sup>などに紹介されているので、今回は省略し、飽和炭化水素の各水素原子の引抜反応性の一例のみをつぎに掲げるに止めておく。

ここに掲げたのは分岐パラフィンのラジカル反応性の一例であって、2-メチルブタンの塩素化および2-メチルペンタンの酸化の初期反応における場合であり、各位置の水素原子のフロンティア電子密度の大きさと、相対的な反応性の大きさととの併行性は、きわめて良好であることがわかる。

第2表 分岐パラフィンの反応性

分岐パラフィン	$r$	$f_r$	$v_r$	文献
 2-メチルブタン	2	0.0745	22	(21)
	3	0.0481	14	
	1	0.0286	5.6	
	4	0.0278	5.5	
 2-メチルペンタン	2	0.0638	23.6	(22)
	3	0.0479	5.1	
	4	0.0295	2.6	
	1	0.0225	2.4	
	5	0.0155	1.0	

注： $r$ ：水素原子のついた炭素原子の番号

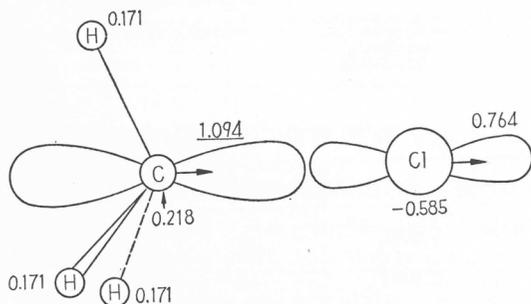
$f_r$ ：ラジカル反応にたいする各水素原子のフロンティア電子密度

$v_r$ ：水素原子の相対的な反応速度

フロンティア電子理論の他の応用の1つは、以下に詳説する反応の空間的経路の説明であって、これには前記した特定準位（フロンティア準位）のひろがりの方向が関係する。すなわち前述したように、「反応試薬は相手方の分子のフロンティア軌道のひろがりの方向に沿って近づく」と

いうことは、フロンティア電子理論の基本仮定の1つである。これにより、従前から有機化学の経験で推定されていた反応の空間的経路を、より一般的に把握することができる。ベンゼン分子の核置換反応においては、試薬は分子平面に垂直の方向から近づくと考えるのは、この方面の研究者の常識となっているが、事実この場合最高被占準位も最低空準位も（実際はパイ準位はすべて）分子平面に垂直の方向にひろがっている。またピリジン分子の窒素原子へのプロトン付加においては、プロトンは孤立電子対軌道のひろがりの方向、すなわち分子平面内より近づくと了解される。一酸化炭素が遷移金属カチオンに配位するとき金属と炭素と酸素とが一直線に並び、酸素原子が金属に近い方にくることが知られているが、一酸化炭素分子の電子状態の詳しい計算<sup>23)</sup>によれば、その最高被占準位は炭素原子に偏在し分子軸の外方にひろがっているという結果がえられており、上述の経験を正しく説明する。別の一例として、過酸化水素の最低空準位は、酸素酸素結合軸方向に大きく拡がっており、求核的試薬はこの方向より近づきべきことが期待される<sup>24,25)</sup>が、事実亜燐酸エステルのような試薬がこの方向から酸素原子を攻撃することが実験的に想定されている。なおこれらの計算で過酸化水素の最高被占準位が酸素の孤立電子対軌道であることが知られ、経験と一致する。Szwarcらはオレフィンへの付加において試薬であるメチルラジカルは、炭素二重結合軸の方向に沿って攻撃すると主張し<sup>27)</sup>、のちまもなくその誤りであることを認めて訂正<sup>28)</sup>したが、フロンティア電子理論の一般則に頼れば、この種のあやまりを避けうる場合が多いのではなからうか。

ハロゲン化アルキルのハロゲン原子の  $S_N2$  型置換反応においては一般に Walden 反転が起き



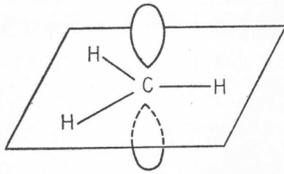
(数字は分子軌道中の原子軌道の係数、  
矢印は原子軌道の正方向)

第1図 塩化メチルの最低空軌道

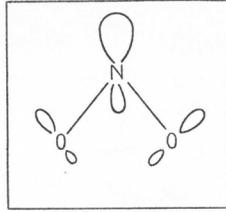
ることが知られており、これは求核試薬がハロゲンのついた炭素原子をその背後から攻撃するためであるとされていることは周知のとおりである。このような反応型式は、ハロゲン化アルキルのハロゲン原子の求核的置換の場合に限らず、広く一般に電気的陰性基の結合した炭素をアニオイド試薬が攻撃するときにみられる。いまこれらの化合物の代表例として、塩化メチルを選び、その最低空準位の分子軌道のひろがりを図示すると、第1図に示すように、大きく炭素原子に局在し、塩素原子の背後から求核試薬が近づきべきことを示唆する。一般にこの種の分子の求核反応に対するフロンティア軌道は、圧倒的に炭素原子のX—C結合軸上(Xは陰性基)のp軌道に局在しており、Walden反転の理論的根拠を与える。なおC-X  $\sigma$ 結合は反結合性で、この準位に入った電子がX基の追出しに関与することがわかる。

#### 4. ラジカルへの立体選択的付加

基底状態のラジカルにおいては、不対電子の軌道が最高の準位を占めてフロンティア軌道となる。この準位の電子分布とそのひろがり具合の一例を第2図に模式的に図示する。メチルの不対電子軌道は、全く炭素のパイ軌道に局在し、分子平面に垂直にひろがっており<sup>29)</sup>、他との反応はこの位置にこの方向に起きることはいうまでもない。ニトロラジカルの不対軌道は、図のように分子平面内にひろがっており、しかも大きく窒素原子に局在し、さらにその場所で酸素原子と反対方向の外方に向ってより大きくひろがっている<sup>30)</sup>。この事実はニトロラジカルによって引き抜



1) メチルラジカル<sup>29)</sup>

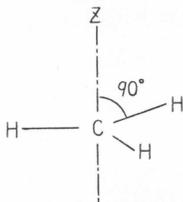


2) ニトロラジカル<sup>30)</sup>

第2図 メチルおよびニトロラジカルの不対電子の分子軌道

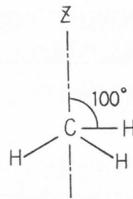
かれた水素が窒素原子に結合していること、2つのニトロラジカルの再結合によってできる $N_2O_4$ 分子、あるいはまたニトロラジカルとの再結合でできる $N_2O_3$ 分子は、2つの窒素原子間に結合をもつこと、などの経験事実と対応する。

メチルラジカルは、その最も安定な核配置が、平面型であることは、つぎの計算<sup>31)</sup>によってもわかり、基底状態では中心の炭素原子は $sp^2$ 型である。



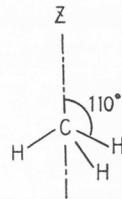
$E = -121.56 \text{ eV}$

(イ) 平面型  
( $\angle ZCH = 90^\circ$ )



$E = -121.34 \text{ eV}$

(ロ) 傘型  
( $\angle ZCH = 100^\circ$ )

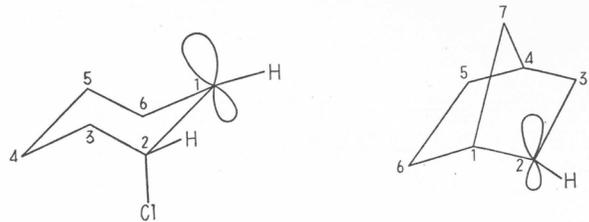


$E = -120.74 \text{ eV}$

(ハ) 傘型  
( $\angle ZCH = 110^\circ$ )

したがってメチルの場合には、試薬が分子平面上側から近づいても下側から近づいても、生成物に差は生じない。ところがたとえば椅子型-2-アキシアル-クロロシクロヘキシル(第3図(イ)における同様な計算の結果によれば、不対電子をもつ炭素原子は正確に $sp^2$ 型ではなく、その不対軌道は図に示すようにクロル原子に対してトランス側により大きくひろがっており<sup>26)</sup>、したがってその場所での付加の反応性はシグマ結合面の上と下とで異なり、立体選択性の原因となる。すなわちこの場合はいわゆるアキシアル付加はエカトリアル付加よりも起こり易いことになる。この結果を直接確かめる実験結果を求めることは困難であるが、シクロヘキセンへのハロゲンのラジカル付加が、選択的にトランスジハロゲノシクロヘキサンを生成するように起こることはよく知られており<sup>32)</sup>、上記の理論的結果はこの経験事実と矛盾しない。なお光学活性のトランス-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸銀塩の脱カルボキシルブロム化反応の際の実験事実<sup>33)</sup>とも対応する。

したがってその場所での付加の反応性はシグマ結合面の上と下とで異なり、立体選択性の原因となる。すなわちこの場合はいわゆるアキシアル付加はエカトリアル付加よりも起こり易いことになる。この結果を直接確かめる実験結果を求めることは困難であるが、シクロヘキセンへのハロゲンのラジカル付加が、選択的にトランスジハロゲノシクロヘキサンを生成するように起こることはよく知られており<sup>32)</sup>、上記の理論的結果はこの経験事実と矛盾しない。なお光学活性のトランス-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸銀塩の脱カルボキシルブロム化反応の際の実験事実<sup>33)</sup>とも対応する。



1) 2-クロロシクロヘキシル

2) 2-ノルボルニル

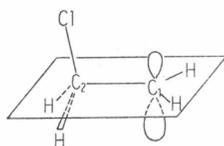
第3図 2-クロロシクロヘキシルおよび2-ノルボルニルの不対電子軌道

つぎに2-ノルボルニルラジカルに対するハロゲン原子の付加は選択的にエキソ方向に起きることが知られている<sup>34)</sup>。計算の結果<sup>26)</sup>、不対電子軌道は第3図(ロ)に示すようにエキソ方向にひろがっていることが知られ、実験結果とよく対応する。ただしここで注意しなければならないのは、このような立体選択性の原因は、いうまでもなくノルボルナン骨格に由来するものであるが、もし3の位置にエキソ置換基がつけばその置換基のトランス配向性がより大きく利いてエンド付加

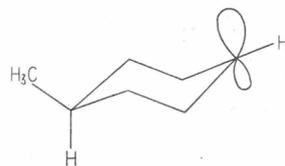
つぎに2-ノルボルニルラジカルに対するハロゲン原子の付加は選択的にエキソ方向に起きることが知られている<sup>34)</sup>。計算の結果<sup>26)</sup>、不対電子軌道は第3図(ロ)に示すようにエキソ方向にひろがっていることが知られ、実験結果とよく対応する。ただしここで注意しなければならないのは、このような立体選択性の原因は、いうまでもなくノルボルナン骨格に由来するものであるが、もし3の位置にエキソ置換基がつけばその置換基のトランス配向性がより大きく利いてエンド付加

が起きる可能性が生じるのは当然であって、事実たとえばエキソ方向にベンゼンスルホニル基をもつノルボルニル型ラジカル中間体へのハロゲン付加は、エンド方向に起きることが知られている<sup>35)</sup>。

つぎにいわゆる二重結合へのトランス付加の問題に関連して、そのもっとも簡単なモデルとして、第4図(i)に示すような配座 (Cl-C<sub>2</sub>-C<sub>1</sub> 面が H-C<sub>1</sub>-H 面に垂直) の2-クロルエチルラジカルの不對電子準位について計算してみると<sup>26)</sup>、この軌道は C<sub>1</sub> 部分において図に示すように塩素原子に対して



(i) 2-クロルエチル



(ii) 4-メチルシクロヘキシル

第4図 2-クロルエチルおよび4-メチルシクロヘキシルの不對電子軌道

トランスの方向にひろがっていることが知られ、トランス付加の実験事実と矛盾しない。ただし、いわゆるトランス付加の問題は、単に孤立反応体の配向理論のみの問題ではなく、炭素原子の混成の変化をも伴ない、いろいろの角度から検討されるべき問題であり、この点についてはのちに再び論じる。

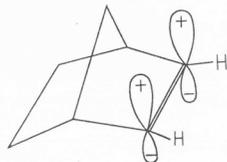
クロル原子のこのような配向性は1-メチル-2-クロルビニルラジカルの不對電子軌道が C<sub>2</sub> 部分で塩素にたいしてトランス方向にひろがっているとの計算結果<sup>26)</sup>にも見られ、メチルアセチレンに対する HBr のラジカル付加が選択的にトランスに起きること<sup>36)</sup>、あるいは1-ヘキシンにたいするチオ乳酸のラジカル付加が選択的にトランスに起きること<sup>37)</sup>などの実験結果と対応する。

4-*t*-ブチルシクロヘキシルはエカトリアルブチル配座をとることが知られている<sup>38)</sup>。4-*t*-ブチル基のかわりにエカトリアルメチル基を4-位置に入れたシクロヘキシルラジカルについて計算してみると、不對軌道はアクシヤル方向にひろがっていることがわかる (第4図(ii))<sup>26)</sup>。この結果は4-*t*-ブチルシクロヘキシルへのハロゲン原子の付加が優先的にシス-*t*-ブチルシクロヘキシルハライドを生成する事実<sup>39)</sup>と併行する。

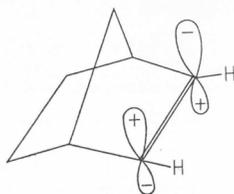
## 5. 不飽和結合への立体選択的攻撃

エチレン、ベンゼン、ナフタリンのような平面型不飽和分子では、置換、付加等の反応において、試薬の攻撃に対して分子平面の裏と表とは同等である。ところがノルボルネンの二重結合部分においては、結合平面のエンド側とエキソ側とは明らかに対等ではない。したがってこの不飽和結合に対して試薬の攻撃があれば、エンド誘導体とエキソ誘導体との生成の割合は一般に異なる。

この種の立体選択性は、不飽和結合におけるフロンティア軌道が、結合平面のどちらの方向により多くひろがっているかによって説明されることが期待される。第5図にノルボルネンのフロンティア軌道のひろがり具合を



1) 最高被占軌道



2) 最低空軌道

第5図 ノルボルネンのフロンティア軌道

図示する<sup>26)</sup>。これらの軌道は不飽和部分に大きく局在し、しかも結合平面にほぼ垂直の方向にひろがった、いわゆるパイ電子の性格をもっている。図はその不飽和部分のひろがり具合を示したもので、両フロンティア軌道ともに、不飽和結合部分におけるそのひろがり

はエキソに大きい。これはノルボルネンへの

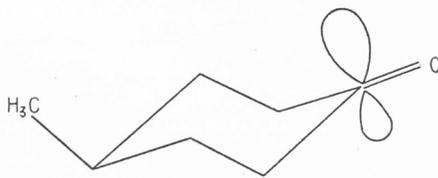
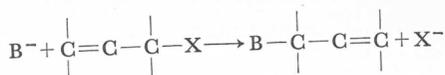
DBr の付加が、エキソ方向に選択的に起きるという実験事実<sup>40)</sup>に対応する。この選択性はきわめて顕著であって、ある場合にはエキソ対エンド速度比が数千にも達する<sup>41)</sup>。なおノルボルネンの光二量化においてエキソ、トランス、エキソ体が選択的に (97%の割合で) 得られた例もある<sup>42)</sup>。



全く同様の計算はノルボルナジエンについても行なわれ、第1段階付加が選択的にエキソに起る経験事実<sup>43)</sup>と合致する理論的結果がえられている<sup>26)</sup>。

ケトンカルボニルへの立体選択的付加の例も知られている。4-*t*-ブチルシクロヘキサノンのカルボニルへの求核的付加はカルボニル炭素においてアクシヤル方向に選択的に起きる<sup>44)</sup>が、これは第6図に示すフロンティア軌道の拡がりの方向<sup>26)</sup>と一致する。

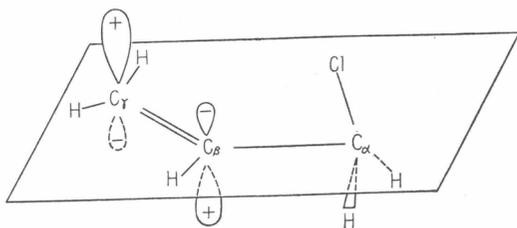
この種に属する興味ある問題の1つは、いわゆる  $S_N2'$  反応 (異性化を伴う二分子求核置換反応) における選択性である。たとえば



第6図 4-メチルシクロヘキサノンの最低空軌道

なる形の  $S_N2'$  反応において、求核試薬  $B^-$  は追い出される置換基  $X$  に関してシスの方向から二重結合を攻撃するとして生成物の構造が理解される<sup>45)</sup>。

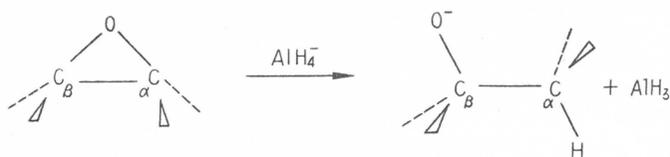
この問題に対するモデル化合物として、計算の簡単のため、塩化アリルを選び、第7図のような核配置 ( $C_l-C_\alpha-C_\beta$  平面と  $C_\alpha-C_\beta-C_\gamma$  平面とのなす角が  $60^\circ$  で  $C_\alpha-C_\beta$  軸に関して  $Cl$  と  $C_\gamma$  とが同側にあるような配置; これは3-クロルシクロヘキセンのモデルとして採用した) について、そのフロンティア軌道 (この場合は求核反応であるから最低空軌道) の二重結合部分におけるひろがり具合を計算してみると、その拡がりにはガンマ炭素とベータ炭素とにおいて大きく、しかもガンマ炭素においては塩素原子についてシス方向により大きく拡がり、またベータ炭素においては塩素原子についてトランスの方向に大きく拡がっていることがわかる。しかもガンマ炭素に求核試薬  $B^-$  が近づいたとき、 $C_\alpha-Cl$  結合は大きな反結合性を示すのに対して、ベータ炭素に近づいたときはそのような性質がないことが示される。このため  $C_\beta$  位置における軌道のひろがりには大きいにもかかわらず、塩素原子の置換反応が起こるためには  $B^-$  が  $C_\gamma$  を攻撃することが必要で、しかもその攻撃は塩素についてシスの方向に起こることが期待され、実験結果とよく対応する。



第7図 塩化アリルの最低空準位

この置換反応の機構は、3で述べたアルキルハライドの  $S_N2$  型置換の場合とよく似ていることがわかる。

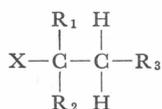
なお不飽和結合に対する攻撃ではないが、これに関連して、ここでエポキシ環に対する選択的トランス開環の例<sup>46)</sup>について述べておく。



この反応も一種の求核置換反応であって、 $C_\alpha$  に対して酸素原子の背後から求核試薬が攻撃するものと解せられるが、最低空軌道（フロンティア軌道）の分布をしらべると、それがO—C結合軸方向にひろがっていることがわかる。しかもこの軌道は強いC—O反結合性を示すことが知られる。したがって求核試薬はO原子に対してトランス方向より攻撃し、最低空準位に電子を供給してC—O結合を切断に導くものと考えられる。

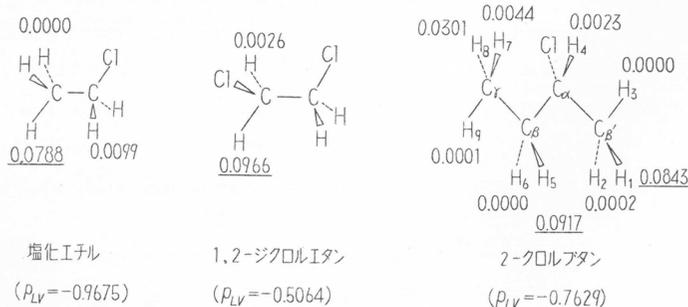
## 6. プロトン脱離における立体選択性

求核基Xをもつ有機化合物



において、 $R_1, R_2$  は水素または炭化水素基、 $R_3$  は任意の基であるとき、 $XH$  が二分子反応的に離脱してオレフィンを生成する反応は、いわゆる  $E_2$  反応の1つとして知られている。この際、脱離してゆくXとHとがたがいにトランスの位置（“antiperiplanar” の位置<sup>48)</sup>）にある場合が優先することが知られ<sup>47)</sup>、トランス脱離と呼ばれる。

この反応は求核基Xに対してベータの位置にある水素原子が求核試薬  $B^-$  により攻撃され、それがプロトンとして引き抜かれてゆくにつれて  $X^-$  が離れてゆくとして説明される。したがって選択的トランス脱離が理論的根拠をもつかどうか、いいかえればベータ炭素について水素のうち、Xに対してトランスの位置にあるものが、求核試薬  $B^-$  に対してもっとも大きな反応性をもつことを理論的に示しうるかどうかは、きわめて興味がある。この問題は、原理的には芳香族置換反応における配向性の理論的説明とその軌を一にするものである。フロンティア電子理論によれば、飽和不飽和の化合物を問わず、分子内の求核試薬に対する反応性の大小は、フロンティア軌道（求核反応に対しては最低空軌道）における電子密度の大小できまると考える。そこでいくつかのハロゲン化炭化水素について、ベータ水素のフロンティア電子密度（この場合は最低空軌道の水素の原子軌道の係数の自乗）を求めてみると、第8図および第9図に示すような結果を得る<sup>49)</sup>。

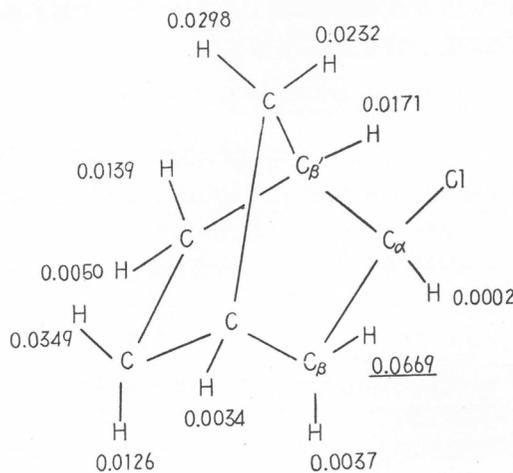


( $\rho_{LV}$ : 最低空軌道の C-Cl 結合の部分的結合次数 (partial bond population))

第8図 ハロゲン化アルキルの水素の求核反応に対するフロンティア電子密度

ただし計算技術の都合上、ハロゲン原子としては塩素のみを採った。

図からわかるように、塩素原子にたいしてトランスの位置にある水素は、例外なしに大きなフロンティア電子密度をもち、明確な選択性を示す。いうまでもなく、塩化エチル分子そのものにおいて

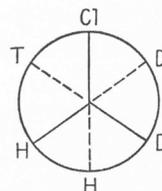


( $\rho_{LV} = -0.4417$ )

第9図 2-エキソクロロノルボルナンの水素の求核反応に対するフロンティア電子密度



は、ベータ炭素についた3つの水素は完全に等価であり、各配座について平均した反応性は全く等しい。しかしながら塩素原子にたいしてトランスの位置にあるベータ水素のフロンティア電子密度が他の2つのベータ水素のそれよりもきわだって大きいということは、もしもいま



なる化合物をつくって E2 型脱離を行なわせ、その際同位体効果を見せしめると仮定するならば、えられるオレフィン混合物のなかにある

との量を比較するとき、前者は後者の半分よりかなり多いであろうことを期待させることを意味する。C-C軸の回転が自由でないときには、実験的にトランス選択的脱離の優位性を確かめることは容易である。

1, 2-ジクロロエタンにおいては、トランス配座においても脱離は起るであろうが、ゴッシュ配座において塩素のトランスベータ位置にきた水素の反応性が大きいために、平均としてトランス脱離が優先することになるとして説明される。以下の例においても同様である。

2-クロロブタンの例でみると、第2級のトランスベータ水素のフロンティア電子密度は第1級のトランスベータ水素のそれよりも大きい。きわめて大ざっぱな議論をすれば、 $H_a$  と  $H_b$  の両原子が塩素に関して一定の関係位置にくる確率はおのおの  $1/2$  であるから、その平均フロンティア電子密度は  $(0.0917 + 0.0000) \times 1/2 = 0.0459$ 、これに対して  $H_1, H_2, H_3$  の水素のそれは  $(0.0843 + 0.0002 + 0.0000) \times 1/3 = 0.0282$  であり、第2級ベータ水素の反応性が第1級ベータ水素の反応性より大きいことを示し、いわゆる Saytzeff 則に味方することになる。これらの分子をもっと剛いハロゲン化合物分子の一部のモデルと考えると、トランス水素の反応の選択性はさらに大きくなるのは当然である。事実分子内の廻転の自由でない2-エキソブromノルボルナンの E2 反応では、立体特異的エキソシス脱離が起きることが知られているが<sup>50)</sup>、そのフロンティア電子密度 (計算の都合上2-エキソクロロノルボルナンについて計算した) の分布は、よくその結果を理解するに役立つ。

最低空軌道の C-Cl 結合次数 (第8, 9図の  $P_{LV}$ ) は大きな負値を与え、この軌道に電子が供給されたときこの結合が顕著な反結合性を顕わすべきことを示すが、これはプロトン脱離につれて協奏的にハロゲンが追い出される原因となるものとみられる。

以上は求核試薬によるプロトン脱離の場合であったが、同様の立体選択性は、ラジカルの水素引抜反応においても知られている。ノルボルナンのハロゲン化において、エキソ水素はエンド水

素よりも反応性が大きいことが知られている<sup>51)</sup>。ラジカル反応に対するフロンティア電子密度はエキソ水素が0.0306, エンド水素が0.0188でこの実験結果とよく対応する。

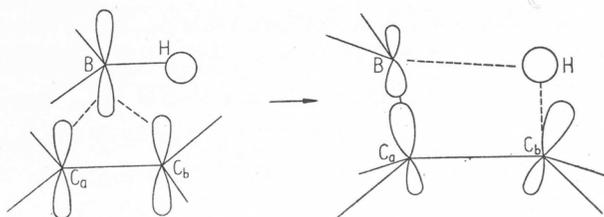
### 7. 立体選択的非環式付加<sup>52,53)</sup>

1-ブromシクロヘキセンへの臭化水素のラジカル付加により, 選択的にシス-1, 2-ジブromシクロヘキサンが生成することは, いわゆるトランス付加の例としてよく知られている<sup>52)</sup>。この例において, 最初に臭素ラジカルの攻撃は, ラジカル反応性指数 (たとえばフロンティア電子密度) のもっとも大きい2-位置に起きる<sup>13)</sup>。それに対して水素原子の付加は, 2-位置のブrom原子に関してトランスの位置に選択的に起きる。

1-メチルシクロヘキセン, 1, 2-ジメチルシクロヘキセンについても同様の選択付加が認められる。またラジカル反応の条件のみならずイオン反応条件においても同様のトランス付加が認められている。ただしラジカル付加とイオン付加とを共通に理論的に論じることがどうかには機構上疑問がある。細矢および長倉は, いちはやくこの問題をとりあげ, モデルとして点陽電荷が1-位置に近づいたエチレン分子の最低空軌道 (2段目のアニオンの付加に対するフロンティア軌道に該当する) が2-位置において1-位置の点電荷に対してトランスの方向に拡がっていることを示した。ただしこのトランス, シス両方向における拡がりの差は, この分子軌道への炭素3s軌道の混合によって生ずるとした。また福井は, 1段目付加が求電子的, ラジカル的, 求核的のいずれの場合も, 2段目付加に対するフロンティア軌道においては, トランス方向の拡がり大きいことを示し, その原因は炭素2s軌道の混り具合に帰せられるとした<sup>52,53)</sup>。なおこの説明は, 第4図(イ)の機構の説明とも関連することが示される。これらの諸問題は, 付加反応が炭素混成の変化を伴うことを考慮に入れ, 共役化合物のシグマ・パイ共役の理論にもとづいて, より一般的に, より精細に論じられた<sup>55)</sup>。

なお形式上非環式である1, 2-付加においても, シスに選択的に起きるいわゆるシス付加の例も多く知られている。これらはいずれも, それぞれの場合についていちいち確かめうる理論的根拠を備えていることが示された<sup>53)</sup>。

まずホウ素化合物のシス付加の例があげられる。BH<sub>3</sub>分子の最低空軌道をしらべてみると, 全く中心のホウ素原子の2pパイ型原子軌道に局在していることがわかる<sup>56)</sup>。したがって不飽和結合との相互作用においては, 不飽和結合の結合性パイ軌道からこの空軌道への大きな電荷移動が期待されるが, このようにしてB-C両原子間のpシグマ型重なりが進むとB-H間およびC-C間の結合が弱まり, B-H結合にあった, 水素原子は追い出されて隣りの炭素に付加することになる。その模様を第10図に示す。

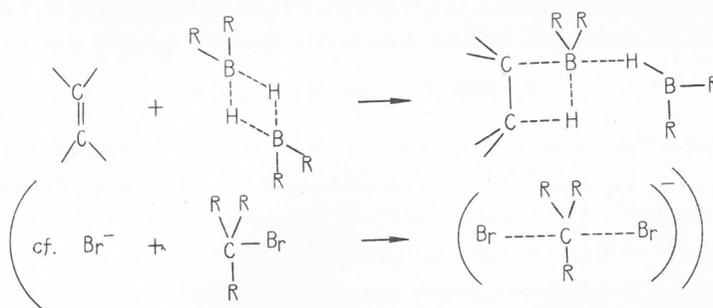


第10図 オレフィンへのBH<sub>3</sub>のシス付加

働いて水素の追い出しにあずかると考えられる。

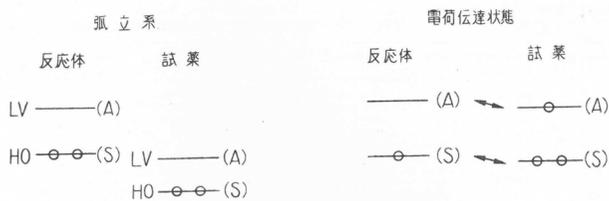
このようにシス付加が起きるかどうかは, 多少とも第10図に示すような環状 (あるいは橋状) 相互作用が許されるかいかにかかっているものであって, 生成物からみて非環式付加であっても, 遷移状態ではなんらかの相互作用が存在すると考えられる<sup>58)</sup>。そしてこのような環状の相互作用

またアルキルボラン化合物は二量体の形でオレフィンに付加するといわれているが, この場合も上述したような理由でホウ素原子があたかもS<sub>N</sub>2型反応における中心炭素と同様に挙動し, オレフィンが求核試薬のように



が許されるかいかは、次節で述べるように、両反応成分の分子軌道の対称性が大きな役割を演ずる。すなわち相互作用において電子供与体となる成分分子の最高被占分子軌道と、電子受容体となる成分分子の最低空分子軌道（これらはともにこの相互作用におけるフロンティア軌道である）の対称性が相互作用の安定化に寄与するように合致することが、その決め手となる。前述のオレフィンの  $BH_3$  の付加においては電子供与体となるのはオレフィンで、その最高被占軌道は二重結合の垂直二等分面に関して対称的であるのに対し、電子受容体である  $BH_3$  分子の最低空軌道も実質的にこの面に対して対称的であって、その軌道間の重なりが遷移状態の安定化に寄与することになる。

この点に関連して付加における電荷伝達型相互作用の理論的意義が重要となる相互作用に際してのフロンティア準位の対称性が環式相互作用に好都合でない場合でも、もし一成分分子から他成分分子へ1個の電子が移った電荷伝達状態では対称性が都合よくなるというような場合があり得るであろう。この間の事情を第11図に示す。



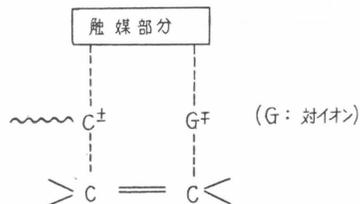
HO: 最高被占分子軌道; LV: 最低空分子軌道  
A, S: 付加の両反応中心の中点における垂直二等分面に関して逆対称および対称

第11図 電荷伝達型相互作用と軌道対称性

この理論を実証する実験結果はいまだないが、最近重合化学の分野において、いくつかの立体特異的イオン重合が選択的にモノマー二重結合のシス開鎖によって起きることが知られている<sup>57)</sup>。この事実は Dall' Asta らにより純粋に立体障害の立場から一応の説明がなされた<sup>58)</sup>。

二重結合の 1, 2-開鎖は、シグマ・パイ共役の理論からして炭素の混成状態のみに着目すれば本来はトランス開鎖の方が優越するべきであり<sup>59)</sup>、シス開鎖が起きるためにはそれだけの理論的基礎が存在しなければならないはずであって、この意味では、ポリマー鎖の成長端と対イオンおよび触媒部分とモノマーとを包含する相互作用系において、下に示すような環状相互作用が許容される理論的原因が存在するかいなか（環状相互作用の許容条件については次節参照）、あるいはまた強い電荷伝達相互作用の可能性のある触媒重合系において、第11図に与えたような関係がどうなっているかを確かめることは意味があるのではなからうか。

なおビニル重合におけるいわゆる **立体規則性向上剤** (stereomodifier) の作用機構にも、右図のような環式相互作用の許容化、あるいは第11図に示す

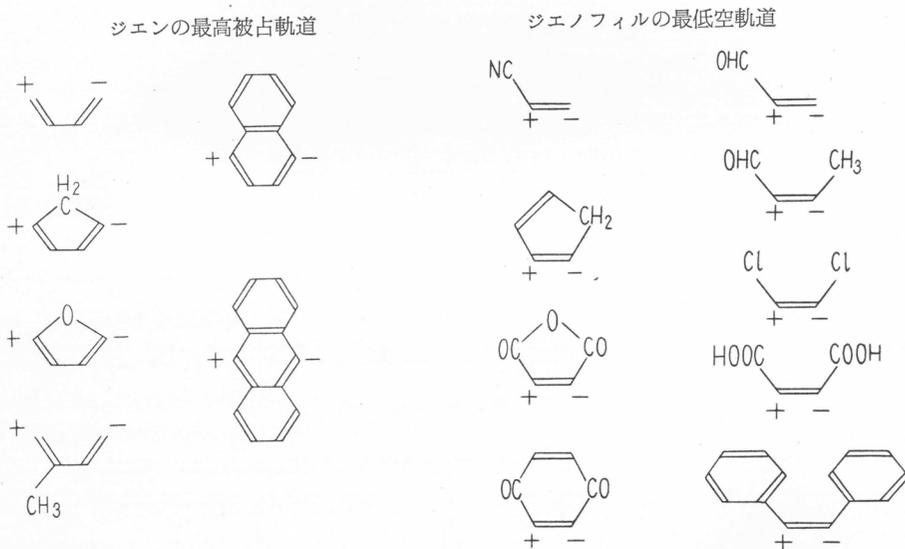


ような事情が関係する場合があるのではなからうか。そのほかビニル重合における近接基の効果によると考えられる場合のなかにも同様のことがいえる場合が含まれるのではなからうか。

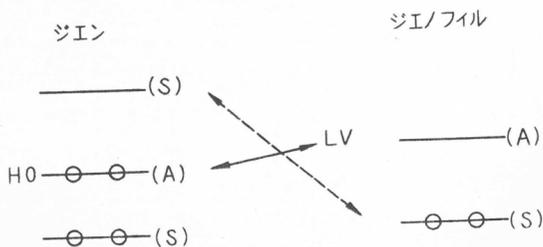
### 8. 環式付加における立体選択則

いわゆる Diels-Alder 付加は、ジエンについてもジエノフィルについてもともにシス付加であることが知られている。もちろんこの場合環式付加による生成物の幾何学的構造上、反応が起きるためには当然シス付加でなくてはならない。それならば、このような立体選択が許される理論的条件を具備している場合のみ、実際上反応が起きることになり、この理論的条件はこの場合立体経路の方向を決定するのではなく、現実には反応が起きるかいないかを定めることになる。すなわち**立体選択則** (stereoselection rule) ともいべき規則を与えることになる。前節においてシス付加の起きる場合の軌道対称性の問題を論じたが、福井は Diels-Alder 反応が実際に起きるためには、ジエンの最高被占軌道(ジエンのフロンティア軌道)とジエノフィルの最低空軌道(ジエノフィルのフロンティア軌道)との対称性が揃うこと(両反応中心の midpoint における二等分面に関して実質上の対称性が一致すること)が必要であることを理論的に明らかにし、また実際に反応が起きる組み合わせにおいては、いずれも例外なくこの理論的条件をみたしていることを確かめた<sup>14)</sup>(第12図参照)。その結果を第3表に示す。

第3表 Diels-Alder 反応におけるフロンティア軌道の対称性  
(+はその分子軌道における反応中心の原子軌道の係数の符号)



イールのフロンティア軌道)との対称性が揃うこと(両反応中心の midpoint における二等分面に関して実質上の対称性が一致すること)が必要であることを理論的に明らかにし、また実際に反応が起きる組み合わせにおいては、いずれも例外なくこの理論的条件をみたしていることを確かめた<sup>14)</sup>(第12図参照)。その結果を第3表に示す。



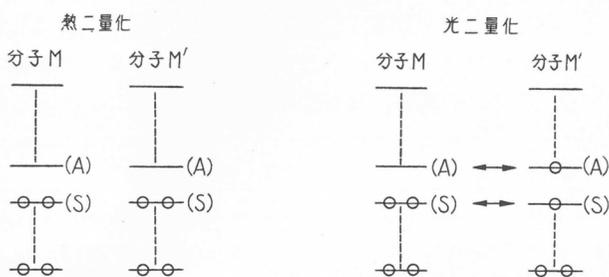
(記号の意味は第11図と同じ)

第12図 Diels-Alder 反応における軌道対称性

Hoffmann と Woodward は、次節で述べる Longuet-Higgins の方法<sup>59)</sup>を用いて同様な立体選択則を論じ<sup>60)</sup>、さらに上述の方法と全く同様の議論を Diels-Alder 反応におけるいわゆるエンド-エキソ選択性の説明に適用して成功した<sup>61)</sup>。

反応体双方のフロンティア軌道の対称性の関係を用いる同様の立体選択則は、マレフィンや芳香族炭化水素の分子間環

化, すなわち環式二量化反応が, 熱反応としては起こり難いものに対して, 光化学反応としてはきわめて起こり易いことを<sup>62)</sup>, うまく説明することができる<sup>53,60)</sup> (第13図参照)。

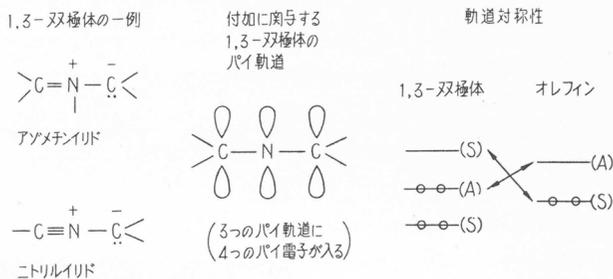


第13図 アセナフチレンの二量化における軌道対称性の関係

係を使って容易に導かれ, 現実に反応の起きる場合にはこの条件が満たされていることが確かめられた<sup>53)</sup> (第14図参照。)

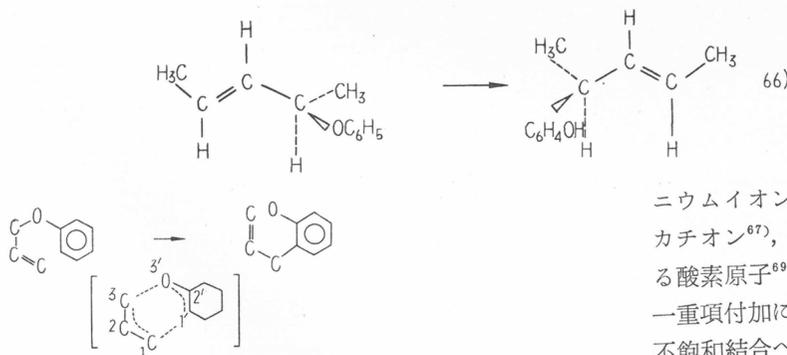
同様のとりあつかいは, いわゆる Claisen 転位, Cope 転位および分子内水素転移の反応に適用することができる<sup>55,64)</sup>。その模様は第15図によって明らかであろう。オルトクライゼン転位が実際にシス転位であることには多くの実証がある<sup>65,66)</sup>。

なお不飽和結合にたいする付加体におけるプロトン, フェノ



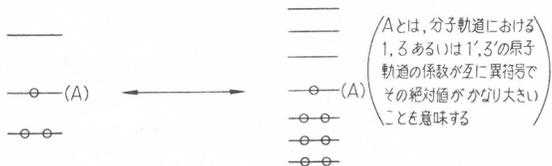
- a) 生成物に二重結合を残さない場合
- b) 生成物に二重結合を残す場合

第14図 1, 3-双極的付加における軌道対称性の関係



アリル部 (1-2-3部)

フェノキシ部 (1'-2'-3'部)



第15図 クライゼン転位における環状相互作用と軌道対称性

またいわゆる 1, 3-双極的付加 (1, 3-dipolar addition) として知られている環式付加<sup>63)</sup>においても, 反応は両成分についてシスに起きることが確かめられているが, このための許容条件も, Diels-Alder 反応の場合と同様に, オレフィンと 1, 3-双極体 (1, 3-dipole) とのフロンティア軌道の対称性の関

ニウムイオンにおけるフェニルカチオン<sup>67)</sup>, エポキシ化における酸素原子<sup>69)</sup>, オレフィンへの一重項付加におけるカルベン<sup>70)</sup>, 不飽和結合への付加における過マンガン酸イオン<sup>71)</sup>, 同じく四酸化オスミウム<sup>72)</sup>などの反応試薬がいずれも環状相互作用 (最小の環は三員環) に対する軌道の対称条件を備えていることが示され<sup>53)</sup>, 実験結果とよく対応する。これらはいずれも環式付加の例と考えることができる。

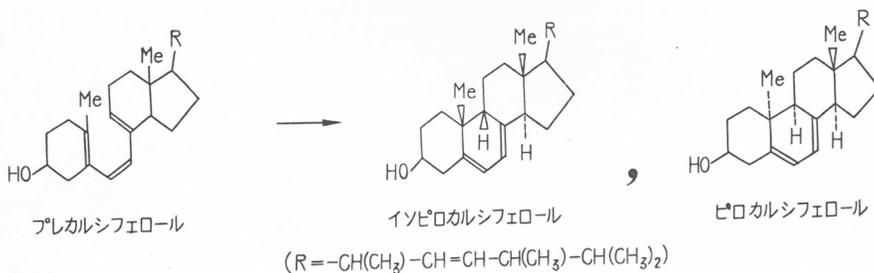
## 9. 共役オレフィンの環化における立体選択

シス, シス, シス-1, 3, 5-シクロノナトリエンの1, 6-位置での閉環によって生成するシス-ビシクロ〔4. 3. 0〕ノナ-2, 4-ジエンはシス配置をとることが知られている<sup>73)</sup>。またトランス, シス, トランス-2, 4, 6-オクタトリエンの閉環に際しても, 同様の立体経路によると考えられる生成物がえられることが知られている<sup>74)</sup>。



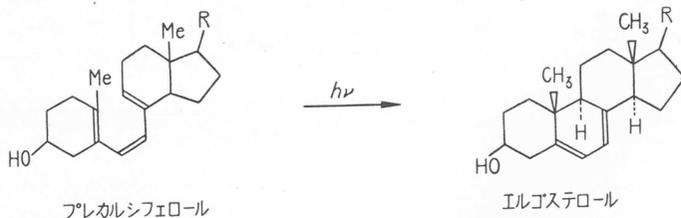
さらにつぎのような複雑なヘキサトリエン誘導体においても1, 6-位置における熱閉環反応において, 同様な立体選択が起こることが知られている<sup>75)</sup>。

これらの熱閉環反応においては, 結合を生成するに際して共役鎖両端の炭素原子が互いに反対方向に回転 (模式的意味で) して, Pシグマ



結合をつくったとみられる生成物が選択的に生成する。

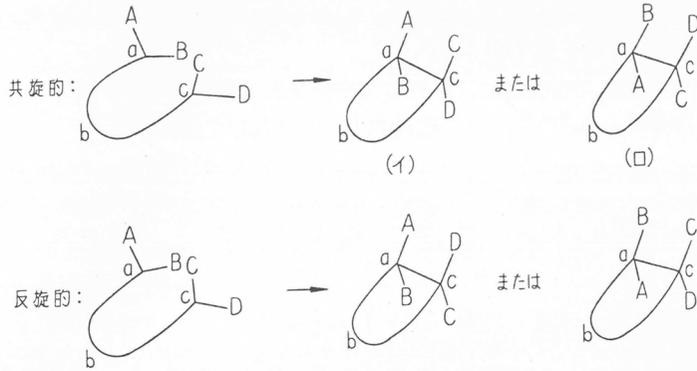
これに対して, 同じ反応が光の存在下で行なわれると, 結果は逆になり, 共役鎖両端の炭素原子が互に同方向に回転して結合をつくったとみられる生成物を与える。この反応例としてはプレカルシフェロール→エルゴステロール; タキステロール→ルミステロールなどの反応がある。



Woodward と Hoffmann<sup>76)</sup> は, 環状化合物の関与する近縁の反応の諸例 (次節で述べる) をも検討して, この関係がポリオレフィン共役系の共役鎖の長さに依存するものとして, つぎのような一般化を試みた。

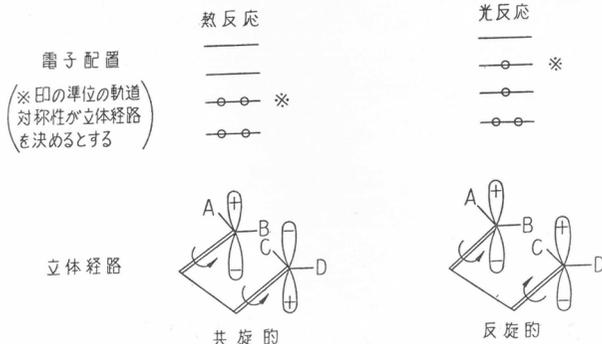
ただし共旋的 (conrotatory), 反旋的 (disrotatory) というのは, 前述したように, 閉環に際して共役鎖両端が, それぞれ同方向, 反対方向に回転して結合をつくるとみなされることに対応してなづけられたものである (第16図参照)。

共役鎖の長さ ( $sp^2$ 炭素の数)	立体経路	
	熱反応	光化学反応
4 m	共旋的	反旋的
4 m + 2	反旋的	共旋的



第16図 共役オレフィンの閉環の立体経路

実験的研究は、はじめ Leiden の大学の Havinga らによって発展させられた<sup>75)</sup>が、その論文のなかで Havinga は、同じ大学の Oosterhoff からこのような熱・光両反応における立体選択性の相違は最高被占軌道と最低空軌道（いずれも基底状態の電子配置についての呼称）との対称性の相違からくるのではないかというヒントを与えられたと記載している。これに対して Woodward と Hoffmann<sup>76)</sup> とは、この環化の立体経路は、その分子の反応条件において電子の存在する最も高い軌道の対称性によってきまるとした。光化学反応では、一応基底状態における最高被占準位から最低空準位に電子が1つ移った励起状態において反応が起きると考えると、これは Oosterhoff の考えに一致するように見えるが、実は両者には大きな相違があるのである。Oosterhoff は、熱光両反応の立体選択性の差を分子軌道の対称性の差に帰して論じたものであって、一応の理に適合していると考えられるのに対し、Woodward らは単に1つの分子軌道の対称性のみで論じようとしたのである。すなわち、たとえば共役鎖の長さ ( $sp^2$  炭素の数) が4の倍数であるときは、基底状態における最高被占軌道は共役鎖の中央に関して逆対称、基底状態における最低空軌道は対称であるため、分子軌道が両端で重なって安定化するためには、第17図に示すように、熱反応では共旋的、光反応では反旋的に反応が起らねばならないとした（第17図では一例としてブタジエンの場合を示した）。



第17図 ブタジエンの分子軌道の対称性と閉環の立体経路

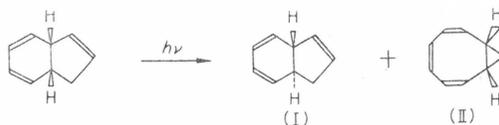
しかしながら、分子軌道法の見地からすれば、この問題では、同一共役系の単一の分子軌道の重なりのみによる安定化を考えるのは明らかに不充分であって当然すべてのパイ電子からの寄与の和を考えるべきである。この点は直ちに福井によって指摘された<sup>53,77)</sup>。

すなわち、一般に1つの共役系の第  $r$  番目と第  $s$  番目のパイ軌道間に P シグマ型結合が生じ

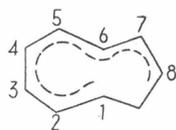
たときの安定化を表わす指数（重なり安定化 (overlap stabilization); パイ結合次数と同形の量) を  $p_{rs}$  とするとき、 $p_{rs} > 0$  ならば反旋的、 $p_{rs} < 0$  ならば共旋的に経過するべきことを示し、共役系の基底状態と第一励起状態のそれぞれにつき計算した  $p_{rs}$  の符号は、実験によって得られた反

応経路と完全に対応することを明らかにした。しかしながらその選択性の規則に対する結論は、Woodward らの得たものと全く変わらない。

重なり安定化なる概念の有用性は、それが共役ポリエンに限られず、広く一般の共役系の反応に使うことである。 $p_{rs}$  の二、三の応用例をつぎに掲げておく。



なる開環—環化反応<sup>78)</sup>において、途中で生成するとみられる励起オクタテトラエン型共役系



の  $p_{16}$  は負で、 $p_{18}$  は正であることが示されるが、対応する 1,6-および 1,8-閉環生成物と考えられる (I), (II) は、この中間体がそれぞれ共旋的、反旋的に閉環してできた生成物と考えられる立体配置をとっていることがわかる。全く同様に、シス—スチルベンの光化学的 2, 2'-閉環

により生成するジヒドロフェナンスレンが、トランス体であること<sup>79)</sup>は、励起シス—スチルベンの  $p_{22'}$  が負であることによって都合よく説明される。

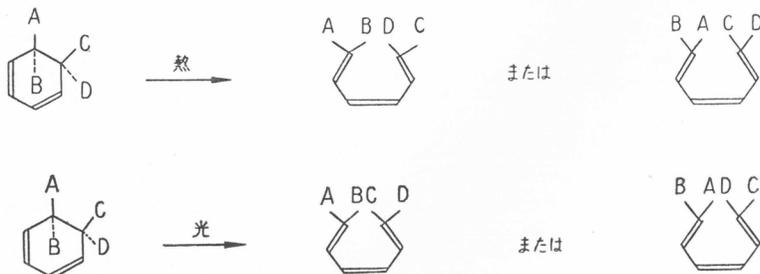


重なり安定化の概念はなお Claisen 転位や Cope 転位の遷移状態の核配置についても予見を与えることができる<sup>80)</sup>。また Hoffmann ら<sup>81)</sup>は軌道の重なり安定化の考えを、線状共役ラジカルとそのイオン、共役オレフィンの基底状態と励起状態との核配置の安定性のちがいなどの問題に適用した。

なおここで一言触れたいのは、第16図において共旋的、反旋的のそれぞれの場合について、(i)、(ii) いずれの生成物を生じ易いかは、ここで論じた理論の範囲外に属する問題であって、置換基 A, B, C, D の種類によってきまる。この種の選択反応の例も知られている<sup>82)</sup>。

### 10. 不飽和環状化合物の開環における立体選択

9. において述べた反応の逆過程にあたる反応においても、全く同様の立体選択がみられる。6員環ジオレフィンの開環においては、つぎのような例が知られている<sup>75)</sup>。



(例：エルゴステロール→プレカルシフェロール；ルミステロール→プレカルシフェロール)

これに対して4員環オレフィンの場合はこれと逆の選択性を示す<sup>83)</sup>。



この問題も前節に述べた開環と併せて Woodward らによって一般化され、立体選択の方向が規則化された<sup>76)</sup>。上例からわかるように、いま開環によって生成する共役オレフィンの共役鎖の  $sp^2$  炭素数が  $4m$  であるか  $4m+2$  であるかによって分類すると、前節で述べた閉環反応の場合と全く同じ選択性の規則が得られる。

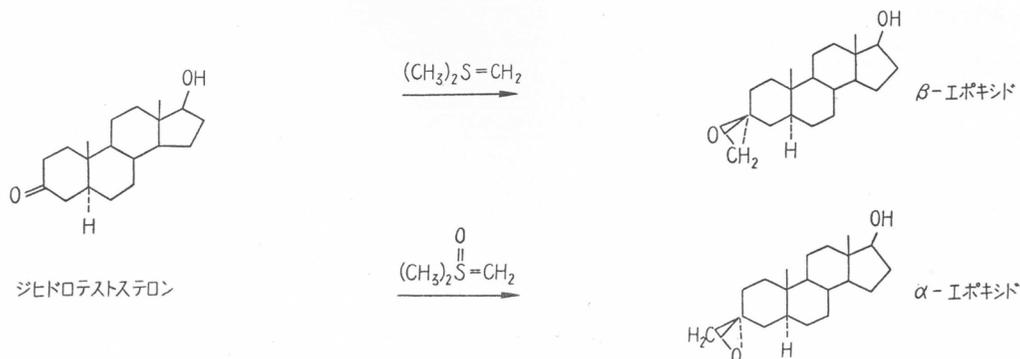
このような選択則の一致からして、Woodward らは、開環、閉環の両反応を区別せずに共通に論じたが、これは必ずしも自明の根拠に立ったものではない。このことは直ちに Louguet-Higgins らによって注意され<sup>59)</sup>、分子の対称性の考慮からそのような議論が許される根拠が与えられた。

福井はフロンティア電子理論の考えに立って、開環に際して切断されるべきシグマ結合と、環状オレフィンにおける共役系との相互作用を考え、この立体選択性が無理なく説明されることを示した<sup>53,77)</sup>。

## 11. 結 語

立体選択反応は、現在における有機化学のもっとも興味あるテーマの1つであるといわれているが、有機化学の書物や論文に表われたその理論的説明のなかには、読者に不満を感じさせるものも少なくなかったのではなからうか。分子軌道法による説明が現われて、この現象に対するより合理的な理解の可能性が存在することがわかってきた。

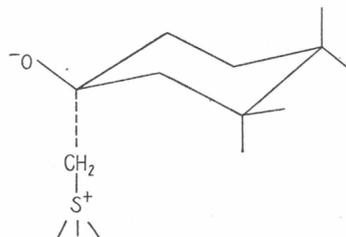
ここに紹介したもののうち、大部分は、いわゆる孤立反応体近似 (isolated reactant approximation) における反応体分子自体の立体制御 (steric control) の説明に対応する。そもそも化学反応は、反応体と反応試薬、そのほか、ときには溶媒分子や触媒、その他反応に関与するあらゆる化学種のあいだの相互作用を総合的に考慮してはじめて論じられるものである。一定の反応体分子の一定位置の反応における立体選択性も、反応試薬が異なれば当然異なるはずである。したがって孤立反応体近似は、この意味で適用限界をもつことは否めない。しかしながらこれは決して理論の敗北を意味するものではない。適例をもって説明しよう。ジヒドロテストステロンに対するメチレン付加によるエポキシド生成反応を考える。メチレン化試薬としてジメチルスルホニウムメチルイリドを用いたときと、ジメチルオキソスルホニウムメチルイリドを用いたときとは、全く逆の立体選択性に対応した生成物を与える<sup>84)</sup>。



このような立体選択現象の完璧な説明はむろんまだないが、この一見あい反するようにみえる

2つの事象も、つぎのように考えれば孤立反応体近似の理論の枠内で矛盾なく説明しうるのである。5. の第6図のところで述べたように、カルボニル付加における置換シクロヘキサノン分子自体の立体制御の方向は、アクシヤル付加であるから、もともとスルホニウムイリドの場合もオキソスルホニウムイリドの場合も、ともにアクシヤル付加を行なって中間体

を生ずるが、スルホニウムイリドの場合はこの中間体はきわめて反応性に富み、このままS—C結合の切断が起こってエポキシドを生成してしまうのに対して、オキソスルホニウムイリドの場合の中間体はこれよりはるかに反応性が小さく、したがって熱力学的に安定なエカトリアル配座に変わってからS—C結合の切断が起る、とこのように考えると、うへの現象が説明できる。この説明の途中に使われた仮定は、いちいち別の根拠をもち、一応満足すべき説明といえるであろう。



孤立反応体近似の適用における第2の問題は、この近似においては反応試薬との立体的な相互作用が全く無視されているため、たとえばよく知られた反応試薬の空間的なかさばりによる配向の相違などを説明しえないということである。しかしながらこの場合も、試薬との立体的相互作用が小さくなった極限においては、理論によって与えられる一定の立体制御の方向に従うようになることが示される。たとえば Brown らのトランス E2 脱離反応 (6. で述べた) における試薬のかさばりの影響に関する詳細な研究<sup>85)</sup>の例をとってみると、各種の臭化アルキルのカリウムアルコールトによるオレフィンの生成において、アルコールトアニオンのかさばりが大きい場合には、1-オレフィンの生成が圧倒的で、Hofmann 則に従う。これは6. で述べた結論に反するように見えるが、反応試薬のかさばりを小さくしてゆくに付れて2-オレフィンの生成が増し、Saytzeff 則に従うようになり、第8図に示した理論の結果と並行することになる。したがって孤立反応体近似は、いわば無限小の大きさの反応試薬 (a reagent of trivial bulk) に対する立体制御理論を与えるものであるといえる。

ここに述べた立体選択反応の理論は、立体制御因子の一部を解明するのみであって、1つの反応の立体選択性が、前述のような諸原因のみによって説明されるなどとは決していえないことは、あらためていうまでもない。たとえば6. で述べた E2 反応の場合、シス選択的 E2 の反応例も決して少なくない<sup>48,86)</sup>。これらはそれぞれ特別の理由をもっているとして合理的に納得できる場合が多い。しかし多くは従来周知の効果や作用で理解できる場合が多く、そのような場合には格別量子化学的理論を持ち出すまでもない。

前述したように、反応に関与するあらゆる化学種を包含する系の量子力学的取扱が望ましいこととはいうまでもないが、現下の計算機性能のもとでは、これが望み得ない以上、孤立反応体近似による立体制御理論は、従来立体効果 (steric effect) と総称的に呼ばれていた現象の原因の、少なくとも一部の要素を解き明かすに役立つものといえる得ると考えられる。本報告で触れることのできなかつた分子内反応<sup>87)</sup>や、きびしい立体条件に制約された生体内反応、立体的歪による変形、安定配座の決定などの問題に対する量子化学的理論の発展の道程においてもっとも大切なのは、断熱近似における一定の立体配置のエネルギーの精確な計算であり、この実用的な方法の確立に向って量子化学者の努力が続けられており、高速計算機の発達とあいまって、この方面の有機化学に理論的指針を与える日を迎えるのもあまり遠い将来ではないであろう。

本報告について種々の議論や資料をいただいた米沢研究室加藤博史博士、および藤本博氏に謝意を表す。

## 文 献

- 1) “立体特異的とはいえないまでも立体選択的に” というような表現はよく使われる。例えば G. Berti, F. Bottari, P.L. Ferrarini, B. Macchia, *J. Org. Chem.*, **30**, 4091 (1965) など参照。
- 2) M. Born, R. Oppenheimer. *Ann. Physik.*, **84**, 457 (1927) ; M. Born, *Nachr. Akad. Wiss. Göttingen*, **1**, (1951).
- 3) C. Sandorfy, *Canad. J. Chem.*, **33**, 1337 (1955) ; G.W. Wheland, P.S.K. Chen, *J. Chem. Phys.*, **24**, 67 (1956) ; Y. Yoshizumi, *Trans. Faraday Soc.*, **53**, 125 (1957).
- 4) K. Fukui, H. Kato, T. Yonezawa, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **33**, 1197, 1201 (1960) ; **34**, 442, 1111 (1961) ; **35**, 1475 (1962) ; 福井, 米沢, 加藤, *Progress Reports on Electronic Processes in Chemistry*, **3**, 55 (1961) ; K. Fukui, H. Kato, T. Yonezawa, K. Morokuma, A. Imamura, C. Nagata, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **35**, 38 (1962) ; T. Yonezawa, H. Kato, H. Saito, K. Fukui, *ibid.*, **35**, 1814 (1962) ; K. Morokuma, K. Fukui, T. Yonezawa, H. Kato, *ibid.*, **36**, 47 (1963) ; K. Fukui, K. Morokuma, H. Kato, T. Yonezawa, *ibid.*, **36**, 217 (1963) ; H. Kato, K. Fukui, T. Yonezawa, *ibid.*, **33**, 189 (1965) ; H. Kato, K. Morokuma, T. Yonezawa, K. Fukui, *ibid.*, **38**, 1749 (1965) ; H. Kato, K. Yamaguchi, T. Yonezawa, K. Fukui, *ibid.*, **38**, 2144 (1965)
- 5) K. Fukui, “Modern Quantum Chemistry. Istanbul Lectures,” O. Sinanoglu, ed., Part 1, Academic Press, New York, p. 49 (1965).
- 6) R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.*, **39**, 1397 (1963) ; **40**, 2047, 2474, 2480, 2745 (1964).
- 7) E.B. Moore, Jr., *J. Chem. Phys.*, **43**, 503 (1965).
- 8) J.A. Pople, D.P. Santry, *Mol. Phys.*, **7**, 269 (1964) ; **9**, 301, 311 (1965).
- 9) J.A. Pople, D.P. Santry, G.A. Segal, *J. Chem. Phys.*, **43**, S129 (1965) ; J.A. Pople, G.A. Segal, *ibid.*, **43**, S136 (1965)
- 10) 米沢, 加藤, 山口, 諸熊, 未発表報文。
- 11) D.H.R. Barton, *J. Chem. Soc.*, **1948**, 340.
- 12) K. Hedberg, R. Ryan, *J. Chem. Phys.*, **41**, 2214 (1964).
- 13) 福井, 日本化学繊維研究所講演会, 昭和31年10月 ; 日本化学繊維研究所講演集, **14**, 111 (1957).
- 14) K. Fukui, “Molecular Orbitals in Chemistry, Physics, and Biology,” P.-O. Löwdin, B. Pullman, ed., Academic Press Inc., New York, p. 513 (1964).
- 15) 福井, 藤本, 未発表報文。なお R.D. Brown, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 2224, 2232 ; “Molecular Orbitals in Chemistry, Physics, and Biology,” P.-O. Löwdin, B. Pullman, ed., Academic Press Inc., New York, p. 485 (1964) 参照。
- 16) P.G. Lykos, R.G. Parr, *J. Chem. Phys.*, **24**, 1166 (1956) ; M.J.S. Dewar, C.E. Wulfman, *ibid.*, **29**, 158 (1958) ; F.L. Pilar, *ibid.*, **29**, 1119 (1958) ; **30**, 375, 591 (1959) ; R.D. Brown, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 2224, 2232 ; S. Sato, R.J. Cvetanović, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 3223 (1959) ; M.M. Mestechkin, *Vestnik Leningrad. Univ.*, **22**, 98 (1960).
- 17) J. Koutecký, R. Zahradník, J. Čížek, *Trans. Faraday Soc.*, **57**, 169 (1961) ; J. Koutecký, J. Paldus, *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.*, **26**, 2660 (1961) ; R. Zahradník, C. Párkányi, J. Koutecký, *ibid.*, **27**, 1242 (1962) ; R. Zahradník, D. Vlachová, J. Koutecký, *ibid.*, **27**, 2336 (1962) ; J. Koutecký, R. Zahradník, *ibid.*, **28**, 1256 (1963).
- 18) G. Rasch, *Z. physik. Chem.*, **219**, 180 (1962) ; R.L. Miller, P.G. Lykos, H.N. Schmeising, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 4623 (1962) ; R.L. Miller, P.G. Lykos, *Tetrahedron Letters*, **1962**, 493 ; B. Pullman, *ibid.*, **1963**, 231.
- 19) A. Mehlhorn, J. Fabian, R. Mayer, *Z. Chem.*, **5** (1), 23 (1965) ; G.V. Bykov, *Chymia*, **10**, 199 (1965) ; M.J.S. Dewar, G.C. Thompson, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 4414 (1965) ; H. Preuss *Naturwiss.*, **47**, 241 (1960) ; R. Zahradník, *Angew. Chem.*, **77**, 1097 (1965) ; W.W. Paudler, H.L.

- Blewitt, *J. Org. Chem.*, **30**, 4081 (1965); J.P. Paolini, R.K. Robins, *ibid.*, **30**, 4085 (1965); W.W. Paudler, H.L. Blewitt, *ibid.*, **31**, 1295 (1966).
- 20) T. Fueno, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **12**, 303 (1961); R. Daudel, R. Lefebvre, C. Moser, "Quantum Chemistry, Methods and Application," Interscience Publishers, New York, p. 244, 250, 253 (1959); A. Streitwieser, Jr., "Molecular Orbital Theory for Organic Chemists," John Wiley & Sons, Inc., New York (1961); J.D. Roberts, "Notes on Molecular Orbital Calculations," W.A. Benjamin, Inc., New York, p. 96 (1961); H. Preuss, "Grundriss der Quantenchemie," Bibliographisches Institut Mannheim, p. 259 (1962); P.G. Lykos, *Advances in Quantum Chemistry*, **1**, 171 (1964); G.V. Bykov, "Istoriya Elektronnykh Teorii Organicheskoi Khimii," Izdatelstvo Akademii Nauk SSSR, Moskva, p. 355, 380 (1963).
- 21) H.B. Hass, E.T. McBee, P. Weber, *Ind. Eng. Chem.*, **27**, 1190 (1935)
- 22) C.F. Cullis, F.R.F. Harday, D.W. Turner, *Proc. Roy. Soc.*, **A244**, 573 (1958); *ibid.*, **A251**, 265 (1959).
- 23) H. Brion, C. Moser, *J. Chem. Phys.*, **32**, 1194 (1960).
- 24) 米沢, 山本, 加藤, 福井, 日化誌, **87**, 26 (1966).
- 25) U. Kaldor, I. Shavitt, *J. Chem. Phys.*, **44**, 1823 (1966).
- 26) 福井, 藤本, 未発表報文.
- 27) A.R. Bader, R.P. Buckley, F. Leavitt, M. Szwarc, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 5621 (1957).
- 28) M. Matsuoka, M. Szwarc, *ibid.*, **83**, 1263 (1961).
- 29) 米沢, 加藤, 小西, 諸熊, 未発表報文.
- 30) H. Kato, T. Yonezawa, K. Morokuma, K. Fukui, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **37**, 1710 (1964).
- 31) 米沢, 加藤, 未発表報文. なおメチルカチオンについては R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.*, **40**, 2480 (1964) 参照.
- 32) 綜説として B.A. Bohm, P.I. Abell, *Chem. Rev.*, **62**, 599 (1962) がある. なおたとえば  $d^9$ -オクタリンの塩化ニトロシルの選択的トランス付加の興味ある例については J. Meinwald, V.C. Meinwald, T.N. Baker, III, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 4074 (1964) 参照. この場合は幾何学的要求から二重結合の部分におけるフロンティア軌道はたがいにトランスの方向にひろがっている.
- 33) D.E. Applequist, N.D. Werner, *J. Org. Chem.*, **28**, 48 (1963).
- 34) S.J. Cristol, J.R. Douglass, W.C. Firth, Jr., R.E. Krall, *J. Org. Chem.*, **27**, 2711 (1962); S.J. Cristol, L.K. Gaston, T. Tiedeman, *ibid.*, **29**, 1279 (1964); なお E.C. Kooyman, G.C. Vegter, *Tetrahedron*, **4**, 382 (1958); H. Kwart, J.L. Nyce, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 2601 (1964) などをも参照.
- 35) S.J. Cristol, D.I. Davies, *J. Org. Chem.*, **29**, 1282 (1964).
- 36) P.S. Skell, R.G. Allen, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 5997 (1958).
- 37) J.A. Kampmeier, G. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 2608 (1965).
- 38) S. Winstein, N.J. Holness, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 5562 (1955).
- 39) M.C.R. Symons, *Nature*, **198**, 1196 (1963); F.D. Greene, C.-C. Chu, J. Walia, *J. Org. Chem.*, **29**, 1285 (1964); ただし本文に述べた理論的解釈に関しては遷移状態の配座の論議について問題がある.
- 40) H. Kwart, J.L. Nyce, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 2601 (1964); なおそのほか塩化ニトロシルのノルボルネン, ノルボルナジエン, アンチ-7-メトキシノルボルネンへの選択的シス-エキソ付加については, J. Meinwald, V.C. Meinwald, T.N. Baker, III, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 2513; **86**, 4074 (1964) 参照. さらにエンドトリメチレンノルボルネンに対する水あるいはメタノールの選択的シス-エキソ付加については S.J. Cristol, L.K. Gaston, D.W. Johnson, *Tetrahedron Letters*, **1963**, 185 参照.
- 41) H.L. Goering, C.B. Schewene, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 3516 (1965).
- 42) D.J. Trecker, J.P. Henry, J.E. McKeon, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 3261 (1965).
- 43) S.J. Cristol, D.I. Davies, *J. Org. Chem.*, **29**, 1282 (1964). ただしこの実験結果の理論的解釈は, 第1段階付加によって生じる中間体のホモアリアル型共役の存在のため, ノルボルネンの場合に比し複雑である.

- 44) H. Favre, D. Gravel, *Can. J. Chem.*, **39**, 1548 (1961); G.F. Hennion, F.X. O'shea, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 614 (1958); E.L. Eliel, R.S. Ro, *ibid.*, **79**, 5992 (1957); J.-C. Richer, *J. Org. Chem.*, **30**, 324 (1965).
- 45) H.L. Goering, T.D. Nevitt, E.F. Silversmith, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 4042 (1955); G. Stork, W.N. White, *ibid.*, **78**, 4609 (1956).
- 46) L.W. Trevoy, W.C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 1675 (1949).
- 47) たとえば E.S. Gould, "Mechanism and Structure in Organic Chemistry," Henry Holt & Co., Inc., p. 472 (1959); D.J. Cram, "Steric Effects in Organic Chemistry," M.S. Newman, ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, Chapter VI. (1956); D. Banthrophe, "Elimination Reactions," Elsevier Publishing Co., New York, 1963; J. Hine, "Physical Organic Chemistry," 2nd Ed., McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, Chapter VIII (1962); J.F. Bunnett, *Angew. Chem. Intern. Ed. Engl.*, **1**, 225 (1962) 等参照.
- 48) C.H. DePuy, G.F. Morris, J.S. Smith, R.J. Smat, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 2421 (1965).
- 49) K. Fukui, H. Fujimoto, *Tetrahedron Letters*, **1965**, (4303).
- 50) H. Kwart, T. Takeshita, J.L. Nyce, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 2606 (1964).
- 51) E.C. Kooyman, G.C. Vegter, *Tetrahedron*, **4**, 382 (1958).
- 52) K. Fukui, *Tetrahedron Letters*, **1965**, (2427).
- 53) K. Fukui, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **39**, 498 (1966).
- 54) 細矢, 長倉, 分子構造シンポジウム講演要旨集, 昭和38年10月, p. 48.
- 55) K. Fukui, H. Fujimoto, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 印刷中.
- 56) H. Kato ら 文献4) の最後の報文参照.
- 57) G. Natta, M. Farina, M. Peraldo, P. Corradini, G. Bressan, P. Ganis, *Rend. Accad. naz. Lincei* (8), **28**, 442 (1960); G. Natta, M. Peraldo, Farina, G. Bressan, *Makrom. Chem.*, **55**, 139 (1962); M. Peraldo, M. Farina, *Chim. e Ind. (Milano)*, **42**, 1349 (1960); T. Miyazawa, Y. Ideguchi, *Polymer Letters*, **1**, 389 (1963); H. Tadokoro, M. Ukita, M. Kobayashi, S. Murahashi, *ibid.*, **1**, 405 (1963); M. Tasumi, T. Shimanouchi, H. Tanaka, S. Ikeda, *J. Polymer Sci.*, **A2**, 1607 (1964); G. Natta, G. Dall'Asta, G. Mazzanti, *Angew. Chem.*, **76**, 765 (1964); なおアニオン重合における選択的トランス開鎖については T. Yoshino, M. Shinomiya, J. Komiyama, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 387 (1965) 参照.
- 58) G. Dall'Asta, G. Mazzanti, *Makrom. Chem.*, **61**, 178 (1963).
- 59) H.C. Longuet-Higgins, E.W. Abrahamson, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 2045 (1965).
- 60) R. Hoffmann, R.B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 2046 (1965).
- 61) R. Hoffmann, R.B. Woodward, *ibid.*, **87**, 4388 (1965).
- 62) E.L. Bowen, J.D.F. Marsh, *J. Chem. Soc.*, **1947**, 109; A. Schönberg, A. Mustafa, *J. Chem. Soc.*, **1948**, 2126; A. Mustafa, *Chem. Rev.*, **51**, 1 (1952); なおこの種の反応の分子軌道法的とりあつかいについては K. Fukui, K. Morokuma, T. Yonezawa, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **34**, 1178 (1960) 参照.
- 63) R. Huisgen, *Proc. Chem. Soc.*, **1961**, 357; *Angew. Chem.*, **75**, 604, 742 (1963); ジアゾアルカンのオレフィンへの付加についてはたとえば T.V. van Auken, K.L. Rinehart, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3736 (1962); C.G. Overberger, J.-P. Anselme, *ibid.*, **86**, 658 (1964) など参照. 最近 1, 3-双極的付加重合によるポリマー合成も行なわれている (J.K. Stille, M.A. Bedford, *J. Polymer Sci.* **B4**, 329, 333 (1966)). また 1, 4-双極的付加的については R. Huisgen, K. Herbig, *Ann.*, **688**, 98 (1965) 参照.
- 64) R.B. Woodward, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 2511 (1965).
- 65) F.F. Caserio, G.E. Dennis, R.H. DeWolfe, W.G. Young, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 4182 (1955); H.L. Goering, R.W. Greiner, *ibid.*, **79**, 3464 (1957); H.L. Goering, R.R. Jacobson, *ibid.*, **80**, 3277 (1958); H.L. Goering, M.M. Pombo, *ibid.*, **82**, 2515 (1960); H.L. Goering, M.M. Pombo, K.D. McMichael, *ibid.* **85**, 965 (1963).

- 66) H.L. Goering, W.I. Kimoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 1748 (1965).
- 67) S. Winstein, E. Grunwald, L.L. Ingraham, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 821 (1948); D.J. Cram, *ibid.*, 3863 (1949); なおこの化合物の分子軌道法的とりあつかいについては文献 20) 中の A. Streitwieser の著書の p. 382 参照. フェニルカチオンの最低空軌道は 1 位置の炭素において分子平面内にひろがった  $sp^2$  シグマ型の軌道に大きく局在しており (K. Fukui, H. Kato, T. Yonezawa, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **35**, 1475 (1962); K. Morokuma, S. Ohnishi, T. Masuda, K. Fukui, *ibid.*, **36**, 1228 (1963)), したがって両反応中心の中点における二等分面に対して対称であり, エチレンの結合性パイ軌道の対称性と一致する.
- 68) この意味でハロゲンの非環式付加における中間体としてしばしば考えられる環状プロモニウムイオンの生成の可能性を否定することはできない.
- 69)  $O_2$  のシス付加については G.O. Schenck, K. Ziegler, *Naturwiss.*, **32**, 157 (1944) 参照.
- 70) P.S. Skell, A.Y. Garner, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 3409, 5430 (1956).
- 71) J. Boeseken, *Rec. trav. chim.*, **40**, 553 (1921); **47**, 683 (1928); K.B. Wiberg, K.A. Saegbarth, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 2822 (1957); なお  $MnO_4^{2-}$  のシス付加については J.S.F. Pode, W.A. Waters, *J. Chem. Soc.*, **1956**, 717 参照.
- 72) R. Criegee, B. Marchand, H. Wannowius, *Ann.*, **522**, 75 (1936); **550**, 99 (1938).
- 73) D.S. Glass, J.W.H. Watthey, S. Winstein, *Tetrahedron Letters*, **1965**, 377.
- 74) G.J. Fonken, *Tetrahedron Letters*, **1962**, 549; E.N. Marvell, G. Caple, B. Schatz, *ibid.*, **1965**, 385.
- 75) (a) E. Havinga, R.J. de Kock, M.P. Rappoldt, *Tetrahedron*, **11**, 276 (1960); (b) E. Havinga, J.L.M.A. Schlatmann, *ibid.*, **15**, 146 (1961).
- 76) R.B. Woodward, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 395 (1965).
- 77) K. Fukui, *Tetrahedron Letters*, **1965**, 2009.
- 78) E. Vogel, W. Grimme, E. Dinné, *Tetrahedron Letters*, **1965**, 391.
- 79) W.M. Moore, D.D. Morgan, F.R. Stermitz, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 829 (1963); S.M. Kupchan, H.C. Wormser, *Tetrahedron Letters*, **1965**, 359.
- 80) K. Fukui, H. Fujimoto, *Tetrahedron Letters*, **1966**, 251.
- 81) R. Hoffmann, R.A. Olofson, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 943 (1966).
- 82) C.E. Cook, R.C. Corley, M.E. Wall, *Tetrahedron Letters*, **1965**, 891.
- 83) E. Vogel, *Ann.*, **615**, 14 (1958); R. Criegee, K. Noll, *ibid.*, **627**, 1 (1959); R.E.K. Winter, *Tetrahedron Letters*, **1965**, 1207.
- 84) C.E. Cook, R.C. Corley, M.E. Wall, *Tetrahedron Letters*, **1965**, 891.
- 85) たとえば H.C. Brown, I. Moritani, Y. Okamoto, M. Nakagawa, O.H. Wheeler, cited in D.J. Cram, "Steric Effects in Organic Chemistry," M.S. Newman, ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, p. 338 (1956) 参照.
- 86) S.J. Cristol, N.L. Hause, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 2193 (1952); S.J. Cristol, E.F. Hoegger, *ibid.*, **79**, 3438 (1957); S.J. Cristol, R.P. Arganbright, *ibid.*, **79**, 3441 (1957); J. Weinstock, R.G. Pearson, F.G. Bordwell, *ibid.*, **76**, 4748 (1954); **78**, 3468 (1956); H.L. Goering, D.I. Relyea, K.L. Howe, *ibid.*, **79**, 2502 (1957); なお, 87) の文献も参照.
- 87) たとえば 6. で述べた脱離の場合, これが求核的脱離でなく, 熱分解の場合には, 反応生成物は環状遷移状態を経るシス脱離によって生成したとして説明される: たとえば P.S. Skell, W.L. Hall, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 1557 (1964); なお Cope 分解について A.C. Cope, E.R. Trumbull, *Org. Reactions*, **2**, (1960); C.H. DePuy, R.W. King, *Chem. Rev.*, **60**, 431 (1960); Hofmann 分解につき J. Zauada, J. Sicher, *Proc. Chem. Soc.*, **1963**, 96 など参照.

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. 化学繊維に有要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条 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カ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。

この法人の決算に剰余金があるときは、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 この法人の役員任期は、3年とする。但し、再任を妨げない。

補欠による役員任期は、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る。

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 賛 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

に功勞のあつ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贊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ぬ。

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	ニチボー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	角田 勝郎	三菱レイヨン株式会社取締役
理事	田川 知昭	興国人絹パルプ株式会社常務取締役
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	京都大学事務局経理部長
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



---

日本化学纖維研究所 第23回講演集

---

昭和41年9月25日 印刷

昭和41年9月30日 発行

財団法人日本化学纖維研究所

編集兼発行者 奥田東

発行所 財団法人 日本化学纖維研究所

京都市左京区吉田 京都大学内

印刷所 齋前田進行堂印刷所

京都市中京区西ノ京上合町10/1

---

製本・藤原製本





