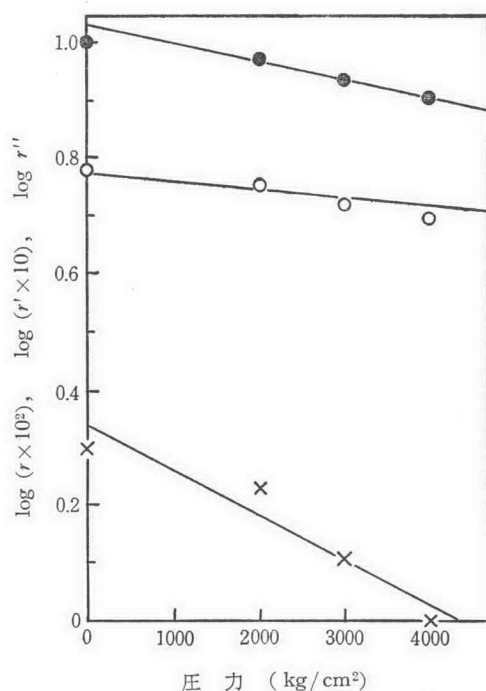


表 1 St-FN 共重合における r, r', r'' に対する圧力の影響

圧力 (kg/cm ²)	r	r'	r''
1	0.060	1.00	2.0
2000	0.057	0.94	1.7
3000	0.053	0.87	1.3
4000	0.050	0.80	1.0

注 反応条件 全モノマー: 50.00, AIBN: 0.03, アセトン: 99.97 wt%, 60°C.



反応条件 全モノマー: 50.00, AIBN: 0.03, アセトン: 49.97 wt%

○: $r = k_{StStSt} / k_{StStStFN}$

●: $r' = k_{FNStStFNSt} / k_{FNStStFNStFN}$

×: $r'' = k_{FNStFNStSt} / k_{FNStFNStFN}$

図 3 FN と St の共重合における r, r', r'' の圧力による変化

うに求められた。

$$\Delta V_{StStSt}^{\ddagger} - \Delta V_{StStStFN}^{\ddagger} = 1 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$\Delta V_{FNStFNStSt}^{\ddagger} - \Delta V_{FNStStFNStFN}^{\ddagger} = 2 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$\Delta V_{FNStFNStSt}^{\ddagger} - \Delta V_{FNStFNStFN}^{\ddagger} = 5 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

Nicholson と Norrish によって求められている St の生長反応の活性化体積

$$\Delta V_P^{\ddagger} = \Delta V_{StStSt}^{\ddagger} = -11.5 \text{ cm}^3/\text{mol}^{3)}$$

を用いると

$$\Delta V_{StStFN}^{\ddagger} = -12.5 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

また

$$\Delta V_{FNStStFNStSt}^{\ddagger} = \Delta V_{FNStFNStStSt}^{\ddagger} = \Delta V_{StStSt}^{\ddagger}$$

とすると

$$\Delta V_{FNStStFNStFN}^{\ddagger} = -13.5 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$\Delta V_{FNStFNStFN}^{\ddagger} = -16.5 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

以上の結果からポリマーラジカルの penultimate モノマー単

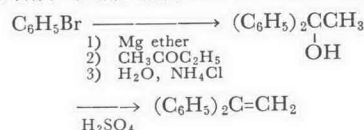
位に FN をもつものに FN が付加する反応は、他の生長反応にくらべて圧力の影響を大きくうけること、中でも FN-St-FN-St 末端に FN が付加する共重合反応はもっともその影響が大きい ($|\Delta V_{FNStFNStFN}^{\ddagger}| > |\Delta V_{FNStStFNStFN}^{\ddagger}| > |\Delta V_{FNStFNStSt}^{\ddagger}|$) と考えられる。

3 1,1-ジフェニルエチレンとの共重合

3.1 実験

3.1.1 試料

1,1-ジフェニルエチレン(DPE): ブロムベンゼンと酢酸エチルから合成し、減圧蒸留(164°C/34 mmHg)した⁴⁾。



テトラヒドロフラン(THF): 水酸化カリウムの存在下で数時間還流したのち精留した。

過酸化ベンゾイル(BPO): 市販品をクロロホルムに溶解し、メタノール中で再結晶した。

エタノール: 市販品を蒸留した。

3.1.2 実験方法: 全モノマー 5.56 mol, THF 1.23 mol, BPO 0.0021 mol のものを反応混合物とし、反応温度 90°C, 反応圧力最高 5000 kg/cm² で実験を行なった。反応物は大量のエタノール中に投入してコポリマーを沈殿させ、ロ別、乾燥後秤量した。コポリマーの窒素元素分析値から FN がコポリマー中に含まれる割合を求め、重合率、共重合速度を求めた。またコポリマーの分子量はアセトン溶液の沸点上昇法によって求めた。

3.2 結果と考察

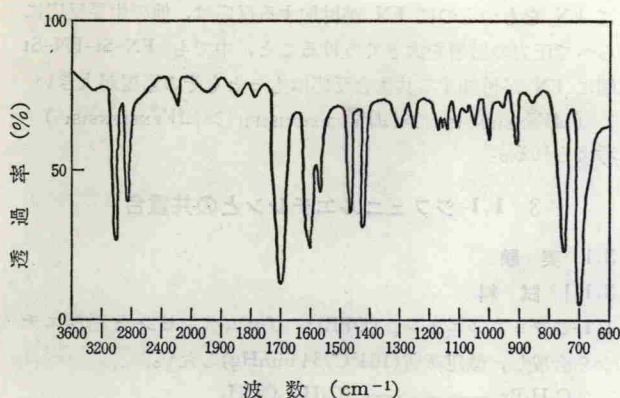
1,2-置換エチレンはラジカル機構では一般に単独重合性はない。とくに FN は St と共重合させた場合でも penultimate 効果として重合に抵抗するので単独重合しないことは明らかと思われる。一方、DPE は Newitt ら⁵⁾が 120°C, 5000 kg/cm² というきびしい反応条件で、しかも長時間の反応によりわずかに二量体を得ているのみでラジカル機構では同様に単独重合性はないものと推察される。しかしながら著者らの実験条件では大量の BPO の使用によりかなり圧力が低い場合でもわずかに共重合し得ると思われる事実が観察され、より高压の適用によって収率を増加させることができたため若干の動力学的知見を得ることができた。

さきに述べたような仕込み反応条件で、90°C, ~100 kg/cm² の加圧下に反応混合物を 67 時間処理し、0.4% の収率でコポリマーを得た。一方、同じ仕込み条件で 90°C, 3000~5000 kg/cm² の高压下では容易にコポリマーが生成した。コポリマーの IR スペクトルを図 4 に示す。2240 cm⁻¹ 付近にシアン基の鋭い吸収、1700 cm⁻¹ にカルボニル基の吸収、1603, 759, 700 cm⁻¹ にフェニル基の吸収がみられる。2240 cm⁻¹ のシアン基の吸収はシアン基濃度の大きい試料を用いてももともと小さい吸収なので、コポリマー中の FN は >C=C< を介して共重合していると考えられる。1700 cm⁻¹ のカルボニル基の大きい吸収は末端のベンゾイ

4) "Organic Synthesis", Coll. Vol. I, p. 226(1956).

5) R. H. Sapiro, R. P. Linstead, D. M. Newitt, *J. Chem. Soc.*, 1937, 1784.

3) A. E. Nicholson, R. G. W. Norrish, *Discuss. Faraday Soc.*, 22, 97(1956).

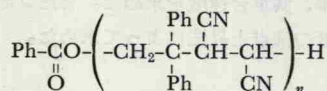


波数 (cm⁻¹)
 反応条件 FN: 0.0568, DPE: 0.0568,
 THF: 0.0123, BPO: 0.0021 mol, 90°C,
 3000 kg/cm²

図4 FN-DPE コポリマーの IR スペクトル

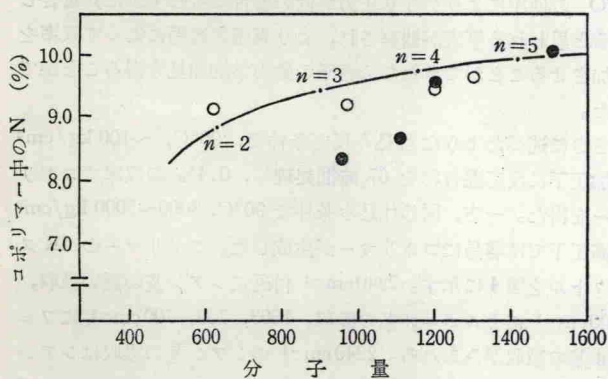
ルオキシ基によるものと考えられるが、試料中の濃度が小さい場合でもこの吸収が強く表われるという事実を考慮するとコポリマーの分子量はあまり大きくないであろう。1603, 759, 700cm⁻¹の吸収は DPE と BPO のフェニル基によるものである。

図5にコポリマー中のN含有量と分子量との関係を示した。この共重合系は複雑でこの図からただちに反応型式を予想することはできないが、高压下の反応では BPO からの二酸化炭素の遊離が抑制されること、および溶媒として連鎖移動しやすい THF を用いたことなどを考慮し、参考までに分子構造を



と想定した場合のコポリマー中のN含有量の変化と分子量の関係を実線で示した。図から明らかなように 3000 から 5000 kg/cm² までの反応圧力の増加によって分子量は 600 から 1300 まで増加した。

ラジカルの安定性から考えて生長反応速度を支配するのはDPEの生長末端がFNモノマーと反応する場合であろう。したがって

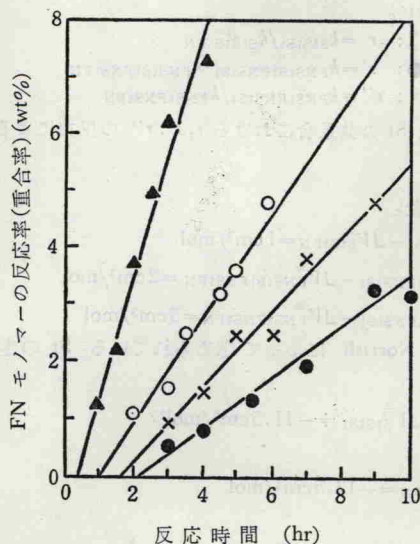


- : 仕込みモノマー組成一定(FN:DPEのモル比1:1)で圧力を変えたもの。左から順次圧力 3000, 3500, 4000, 5000 kg/cm²
 ●: 圧力一定(5000 kg/cm²)で仕込みモノマー組成を変えたもの。左から順次 FN 分率 0.27, 0.36, 0.58, 0.73

図5 FN と DPE との共重合におけるコポリマー中の N と分子量との関係(90°C)

FN の有する penultimate 効果を考慮しなければならない。圧力による分子量の増加は一般のラジカル重合においてもよく知られた事実であるが、図5に見られるような圧力によるコポリマー中のN含有量の増加から考えても、penultimate 効果に対する圧力の影響も含まれてとくにいちじるしい結果が表われているものと思われる。

モノマーのモル比 1:1 の場合において単位仕込みモノマー量に対する生成コポリマー量、およびコポリマーの窒素元素分析値を各時間について測定してそれぞれの FN モノマー反応率を求め図6に示した。さらに図6の直線の傾きから FN モノマーの反応速度を求め、それを見かけの共重合速度とした。3000 kg/cm² 以下の圧力では重合率が小さいため共重合速度を求めることができない。それぞれの値から図7の van't Hoff プロットによってこの共重合反応の活性化体積値 -25cm³/mol を得た。この値はさきにも述べたように常圧時まで外挿したものではなく、また見かけの共重合速度から求めたものなので、厳密な比較の規準とはならないが、一般のラジカル共重合においてこの値が-20~-10cm³/mol の範囲にあることが認められること、およびこの共重合反応では 3000 kg/cm² を規準圧力にとっていることなどを考慮するとかなり大きい。この差は penultimate 効果によるものと考えられる。ただしコポリマーの分子量が小さいのでその分布から考えるとモノマー単位で 1~2 個のものも当然存在するであろう。この場合には開始剤末端との penultimate 効果も当然含まれてくることになる。エチレンと四塩化炭素とのテロメリゼーションにおいて報告⁵⁾されたような開始剤末端との penultimate 効果が BPO を用いる系において無視できるという直接の実験データはないが、たとえばトリクロロエチレンと酢酸ビニルとの共重合でポリマーの分子量は常圧で 1550~1630, 4000 kg/



- 反応条件 全モノマー: 5.56, THF: 1.23, BPO:
 0.002/mol, 90°C
 圧力 (kg/cm²) —
 ▲: 5000, ○: 4000, ×: 3500, ●: 3000

図6 FN と DPE の共重合速度

5) C. Walling, "Free Radical in Solution", John Wiley & Sons, (1957) p. 257.