

メタクリル酸アルキルのラジカル共重合反応性<sup>\*1</sup>

(昭和40年12月1日受理)

大津 隆行・伊藤 俊男・井本 稔<sup>\*2</sup>

メタクリル酸アルキル (以下 RMA と略称) とスチレンおよびメタクリル酸-2-クロルエチルとの共重合結果より, RMA モノマーの基準ラジカルに対する相対反応性がアルコキシ置換基の極性に依存し, 立体因子に依存しないことを認めた。相対反応性は Taft の式に従う。

$$\log(1/r_1) = \rho^* \sigma^* + \delta E_s$$

ポリスチリル, およびポリメタクリル酸-2-クロルエチルラジカルへの攻撃に対する  $\rho^*$  値は, それぞれ 0.33 ( $r=0.97$ ), 0.13 ( $r=0.91$ ) であり,  $\delta$  値はいずれの場合にも 0 であった。RMA の  $Q$ -値は, その  $e$ -値と同様にアルコキシ置換基の電子吸引性が増大するに従って増大することが認められた。

## 1 緒 言

メタクリル酸アルキル (RMA) のラジカル重合, 共重合における反応性と構造に関する研究は比較的少ない<sup>1-7)</sup>。Cameron およびその共同研究者は<sup>2)</sup>, RMA とメタクリロニトリルとのラジカル共重合結果より, RMA の相対反応性および  $Q$ ,  $e$ -値はアルコキシ置換基のアルキル基の炭素数に従って変化することを認めた。しかし, その  $e$ -値は負であり, RMA のカルボニル基が強力な電子吸引性の基であることを考えると, 妥当な値であるとは思われない。このような差異は,  $Q$ ,  $e$ -法の本質的な欠陥<sup>8)</sup>あるいはニトリル基を含有するポリマーの窒素分析の不確実性によるものと思われる。

本研究の目的は, スチレンを基準モノマーとして, RMA の正確な  $Q$ ,  $e$ -値を再評価すること, および RMA の構造とフリーラジカルに対する反応性の関係について明らかにすることである。最近, Bevington および Malpass<sup>6,7)</sup>は, RMA のベンゾイロキシラジカルに対する反応性あるいは RMA 相互間の共重合反応性について研究を行なった。一方 Martin, Gleicher<sup>9)</sup>によって,  $\omega$ -置換アルケン-1, および  $\omega$ -置換フェニルアルケン-1 のトリクロルメチルラジカルに対する反応性が Taft の極性置換基定数と相関性を有することが報告された。このように, 一連の同型化合物において, 置換基効果を調べることは, 反応機構を知る上で有意義である。本報では, RMA のラジカル共重合性につい

て, 統一的解釈を行ない, 構造と反応性の関係について考察することを目的とした。

## 2 実 験

## 2.1 モノマーおよびその他の試薬

メタクリル酸メチル (MMA), エチル (EMA),  $n$ -ブチル ( $n$ -BMA) およびイソブチル (IBMA) は市販品 (日本ガス化学工業 (株) および藤倉化成工業 (株)) を常法に従って精製し, 窒素気流中で減圧蒸留を行ない, 中留分を使用した。その他のメタクリル酸アルキル, すなわち, メタクリル酸  $n$ -プロピル ( $n$ -PMA),  $t$ -ブチル ( $t$ -BMA),  $n$ -アミル ( $n$ -AMA),  $n$ -ヘキシル ( $n$ -HMA),  $n$ -オクチル ( $n$ -OMA),  $n$ -ドデシル ( $n$ -DdMA), 2-クロルエチル (CEMA), シクロヘキシル (CHMA), ベンジル (BzMA) およびフェニル (PhMA) は MMA の相当するアルコールとのアルコールシスおよびメタクリル酸塩化物とフェノールあるいは  $t$ -ブタノールとの Schotten-Bauman 反応によって合成した。沸点, 屈折率などはいずれも文献値と良好一致をみた。

共重合に用いたスチレン, 開始剤として用いた 2,2'-アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) はいずれも市販品を常法に従って精製して用いた。ベンゼン, メタノールその他の溶媒はいずれも常法により精製した。

## 2.2 共 重 合

RMA ( $M_2$ ) とスチレンあるいはメタクリル酸 2-クロルエチル ( $M_1$ ) との共重合は塊状, 封管中  $6.1 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$  の AIBN を開始剤として, ふりまぜ恒温槽中  $60^\circ\text{C}$  で行なった。生成共重合体は多量のメタノールで沈殿させ, さらにベンゼン-メタノール系から再沈殿を行ない精製した。共重合体は室温で数日間真空乾燥した後,  $90 \sim 100^\circ\text{C}$  で数時間真空乾燥して, 分析に用いた。ほとんどの共重合について, 重合率は 5% 前後にとどめた。

生成共重合体の組成は炭素素分析, あるいは塩素分析より決定し, 単量体反応性比は Fineman-Ross の式<sup>9)</sup>を用いて計算した。

## 3 結 果

## 3.1 スチレンとの共重合結果

RMA ( $M_2$ ) とスチレン ( $M_1$ ) との塊状共重合結果を表 1 にまとめた。表 1 の結果から計算した  $r_1$ ,  $r_2$  値およびスチレンの  $Q$ ,  $e$ -値をそれぞれ 1.0 および  $-0.8$  として求めた RMA の  $Q$ ,  $e$ -値を表 2 にしめた。表 2 には, アルキル基の極性のパラメ

\*1 本報文を「ビニル重合 (第 148 報)」とする。

\*2 Takayuki OTSU, Toshio ITO, Minoru IMOTO 大阪市立大学工学部: 大阪市住吉区杉本町

\*3 ビニルモノマーの  $Q$ ,  $e$ -値は一定の値ではなく, 相手モノマーによってかなり変化する。

- 1) G. M. Burnett, P. Evans, H. W. Melville, *Trans. Faraday Soc.*, **49**, 1096, 1105 (1953).
- 2) G. G. Cameron, D. H. Grant, N. Grassie, J. E. Lamb, I. C. McNeil, *J. Polymer Sci.*, **36**, 173 (1959).
- 3) D. H. Grant, N. Grassie, *Trans. Faraday Soc.*, **55**, 1042 (1959).
- 4) M. Imoto, T. Otsu, K. Tsuda, T. Ito, *J. Polymer Soc.*, **A2**, 1407 (1964).
- 5) T. Otsu, T. Ito, M. Imoto, *ibid.*, **A2**, 2901 (1964).
- 6) J. C. Bevington, B. W. Malpass, *ibid.*, **A2**, 1893 (1964).
- 7) J. C. Bevington, B. W. Malpass, *European Polymer J.*, **1**, 19 (1965).
- 8) M. M. Martin, G. J. Gleicher, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 233, 238, 242 (1964).

9) M. Fineman, S. D. Ross, *J. Polymer Sci.*, **5**, 269 (1950).

ーターとして、Taft の極性置換基定数  $\sigma^*$  をも併記した。表 2 に示したとおり、RMA の  $e^-$  値はいずれの場合にも正である。RMA の  $Q$ ,  $e^-$  値はアルキル基の電子吸引性が增大するに従い大きくなっているが、Taft の  $\sigma^*$  との関連性は図 1 に示したように、良好な直線関係となる。

図 2, 3 にポリスチレンラジカルに対する RMA の相対反応性  $1/r_1$  を Taft の極性置換基定数  $\sigma^*$  および立体置換基定数  $E_s$

表 1 RMA( $M_2$ ) とスチレン ( $M_1$ ) との共重合結果 (60°C)

RMA( $M_2$ )	モノマー中の [ $M_2$ ] モル分率	重 合 率 <sup>a)</sup> (%)	共重合体の C%	共重合体中の [ $m_2$ ] モル分率
EMA	0.187	2.07	84.71	0.244
	0.330	2.11	81.39	0.354
	0.479	2.08	78.18	0.462
	0.630	2.17	76.28	0.527
	0.786	2.61	71.74	0.687
n-PMA	0.168	2.80	85.44	0.220
	0.350	2.78	81.33	0.364
	0.601	3.15	76.31	0.548
	0.879	5.23	70.15	0.777
n-BMA	0.152	2.28	85.87	0.205
	0.279	2.28	82.43	0.328
	0.419	2.15	80.83	0.388
	0.572	2.54	78.20	0.494
	0.743	3.10	76.74	0.555
IBMA	0.864	4.48	71.64	0.787
	0.152	2.18	85.69	0.212
	0.278	2.03	82.50	0.324
	0.417	1.75	80.23	0.412
t-BMA	0.741	2.07	74.35	0.601
	0.074	1.19	88.41	0.121
	0.152	1.15	85.63	0.214
	0.234	1.57	83.69	0.282
	0.517	0.40	77.19	0.536
n-AMA	0.140	2.79	86.10	0.197
	0.303	2.58	81.93	0.353
	0.547	2.53	77.51	0.542
	0.855	3.93	73.13	0.766
n-HMA	0.131	2.21	86.68	0.176
	0.286	2.21	82.82	0.322
	0.474	2.48	79.24	0.480
	0.707	2.46	76.80	0.604
	0.844	2.63	74.04	0.764
n-OMA	0.112	2.35	87.61	0.142
	0.293	2.06	82.61	0.340
	0.484	1.46	80.00	0.471
	0.741	2.29	76.99	0.654
n-DdMA	0.906	5.28	74.17	0.869
	0.175	2.27	85.21	0.230
	0.282	2.17	83.35	0.319
	0.422	2.37	81.43	0.432
	0.611	2.24	79.48	0.510
CHMA	0.780	4.48	78.53	0.653
	0.101	2.74	87.96	0.140
	0.303	2.89	82.30	0.363
	0.494	2.97	80.03	0.494
BzMA	0.723	4.66	76.41	0.664
	0.924	11.02	73.65	0.826
	0.145	3.05	86.46	0.232
	0.311	3.43	83.48	0.381
	0.504	4.51	81.41	0.502
PhMA	0.730	6.44	78.91	0.671
	0.859	10.48	77.46	0.783
	0.076	2.47	86.92	0.212
	0.242	3.44	83.41	0.379
	0.528	5.20	79.78	0.584
CEMA	0.748	8.97	77.96	0.703
	0.145	2.82	8.23 <sup>b)</sup>	0.268
	0.363	2.68	12.10 <sup>b)</sup>	0.418
	0.527	2.63	14.03 <sup>b)</sup>	0.499
	0.703	2.06	16.54 <sup>b)</sup>	0.612
	0.879	2.05	19.74 <sup>b)</sup>	0.779

a) 共重合は 60°C, 60 分間行なった。

b) 塩素 %。

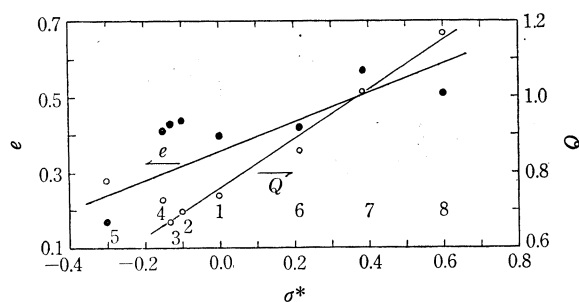


図 1 RMA の  $Q$ ,  $e^-$  値とアルキル基の  $\sigma^*$  との関係

1:  $\text{CH}_3$ ; 2:  $\text{C}_2\text{H}_5$ ; 3:  $n\text{-C}_4\text{H}_9$ ; 4:  $\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$ ; 5:  $t\text{-C}_4\text{H}_9$ ; 6:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ ; 7:  $\text{ClCH}_2\text{CH}_2$ ; 8:  $\text{C}_6\text{H}_5$

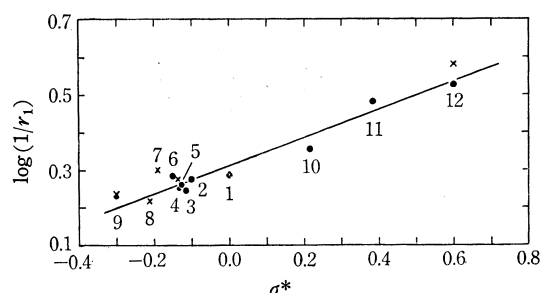


図 2 ポリスチレンラジカルに対する RMA の相対反応性

( $1/r_1$ ) とアルキル基の  $\sigma^*$  との関係 ( $\rho^*=0.33$ ,  $r=0.97$ )

1:  $\text{CH}_3$ ; 2:  $\text{C}_2\text{H}_5$ ; 3:  $n\text{-C}_3\text{H}_7$ ; 4:  $n\text{-C}_4\text{H}_9$ ; 5:  $i\text{-C}_4\text{H}_9$ ; 6:  $\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$ ; 7:  $i\text{-C}_3\text{H}_7$ ; 8:  $\text{sec-C}_4\text{H}_9$ ; 9:  $t\text{-C}_4\text{H}_9$ ; 10:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ ; 11:  $\text{ClCH}_2\text{CH}_2$ ; 12:  $\text{C}_6\text{H}_5$

×: Rohm & Haas Co. のデータによる<sup>21)</sup>。

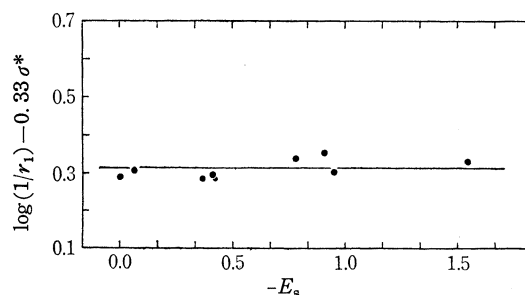


図 3 RMA のポリスチレンラジカルに対する相対反応性とアルキル基の立体因子との関係 ( $\delta=0$ )

1:  $\text{CH}_3$ ; 2:  $\text{C}_2\text{H}_5$ ; 3:  $n\text{-C}_3\text{H}_7$ ; 4:  $n\text{-C}_4\text{H}_9$ ; 5:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ ; 6:  $\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$ ; 7:  $\text{ClCH}_2\text{CH}_2$ ; 8:  $i\text{-C}_4\text{H}_9$ ; 9:  $t\text{-C}_4\text{H}_9$

表 2 RMA ( $M_2$ )-スチレン ( $M_1$ ) 共重合におけるモノマー反応性比と RMA の  $Q$ ,  $e^-$  値

RMA	アルキル 基の $\sigma^*$	$r_1$	$\pm$	$r_2$	$\pm$	$1/r_1$	$Q_2$	$e_2$
MMA	0.0	0.52	0.02	0.46	0.02	1.92	0.74	0.40
EMA	-0.100	0.53	0.03	0.41	0.03	1.89	0.70	0.44
n-PMA	-0.115	0.57	0.01	0.38	0.04	1.76	0.65	0.44
IBMA	-0.125	0.55	0.02	0.40	0.05	1.82	0.68	0.43
n-BMA	-0.130	0.56	0.03	0.40	0.03	1.79	0.67	0.43
CHMA	-0.150	0.52	0.07	0.45	0.09	1.92	0.73	0.41
t-BMA	-0.300	0.59	0.03	0.67	0.04	1.70	0.78	0.17
n-AMA	—	0.55	0.02	0.40	0.05	1.82	0.68	0.43
n-HMA	—	0.60	0.02	0.45	0.06	1.67	0.66	0.35
n-OMA	—	0.67	0.03	0.55	0.07	1.49	0.67	0.20
n-DdMA	—	0.56	0.02	0.36	0.04	1.79	0.66	0.45
BzMA	0.215	0.44	0.01	0.51	0.01	2.27	0.86	0.42
CEMA	0.385	0.33	0.02	0.46	0.04	3.03	1.01	0.57
PhMA	0.600	0.30	0.03	0.60	0.05	3.33	1.17	0.51

の関数としてプロットした。RMA の相対反応性は  $\sigma^*$  には相関関係を示すが、 $E_s$  には依存しないことがわかった。

### 3・2 メタクリル酸 2-クロロエチルとの共重合結果

RMA( $M_2$ ) と CEMA( $M_1$ ) との共重合結果を表 3, 4 に示した。図 4, 5 に示したとおり、スチレンとの共重合の場合と同様に、RMA のポリ CEMA ラジカルに対する相対反応性はアルキル基の  $\sigma^*$  のみに依存し、 $E_s$  には無関係であることがわかった。

表 3 RMA( $M_2$ ) と CEMA( $M_1$ ) との共重合結果 (60°C)

RMA( $M_2$ )	モノマー中の [ $M_2$ ] モル分率	時 間 (min)	重 合 率 (%)	共重合体 の Cl%	共重合体中の [ $M_2$ ] モル分率
MMA	0.123	40	7.09	21.69	0.106
	0.240	40	5.88	19.44	0.233
	0.456	40	5.84	15.66	0.425
	0.653	40	5.68	10.90	0.630
	0.833	40	6.49	5.54	0.829
IBMA	0.085	40	6.72	21.69	0.080
	0.264	40	6.90	17.36	0.267
	0.456	40	3.97	13.62	0.430
	0.661	60	4.95	8.64	0.642
	0.883	60	4.58	3.29	0.865
<i>n</i> -BMA	0.086	40	7.08	21.63	0.079
	0.266	40	6.76	17.78	0.248
	0.458	40	6.00	13.69	0.426
	0.664	60	6.54	9.01	0.625
	0.884	40	4.19	3.25	0.866
<i>t</i> -BMA	0.085	60	9.59	21.85	0.070
	0.264	60	8.69	17.56	0.260
	0.456	60	9.07	13.58	0.427
	0.661	60	8.41	8.60	0.643
	0.883	60	7.49	3.02	0.878
BzMA	0.081	40	5.51	21.36	0.075
	0.254	40	4.78	16.63	0.252
	0.443	40	5.02	12.40	0.428
	0.650	40	5.03	7.60	0.638
	0.877	30	10.69	2.54	0.874
PhMA	0.089	40	3.44	20.82	0.103
	0.272	40	1.24	15.39	0.324
	0.466	45	8.32	11.16	0.503
	0.671	40	3.60	7.29	0.670
	0.887	30	13.27	2.29	0.894

表 4 CEMA( $M_1$ )-RMA( $M_2$ ) 共重合のモノマー反応性比

RMA( $M_2$ )	アルキル基の $\sigma^*$ 値	$r_1$	$r_2$	$1/r_1$
MMA	0.0	1.13	0.88	0.89
IBMA	-0.125	1.07	0.88	0.94
<i>n</i> -BMA	-0.130	1.10	0.85	0.91
<i>t</i> -BMA	-0.300	1.14	0.88	0.88
BzMA	0.215	1.04	0.96	0.96
PhMA	0.600	0.84	0.98	1.19

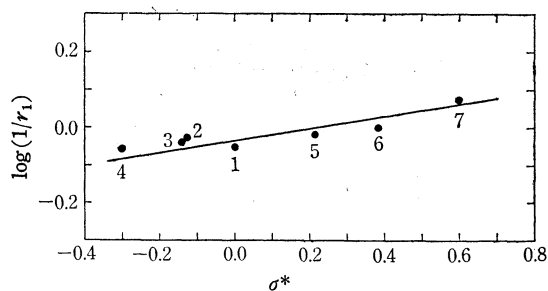


図 4 ポリ CEMA ラジカルに対する RMA の相対反応性とアルキル基の  $\sigma^*$  との関係 ( $\rho^*=0.13$ ,  $r=0.91$ )

1:  $\text{CH}_3$ , 2:  $i\text{-C}_3\text{H}_7$ , 3:  $n\text{-C}_4\text{H}_9$ , 4:  $t\text{-C}_4\text{H}_9$ ,  
5:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ , 6:  $\text{ClCH}_2\text{CH}_2$ , 7:  $\text{C}_6\text{H}_5$

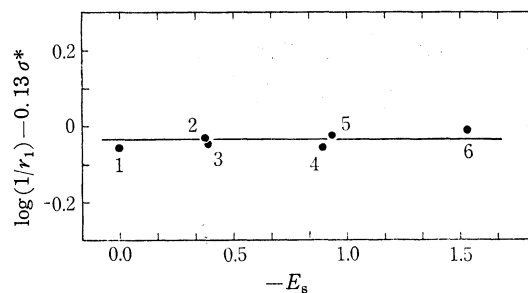
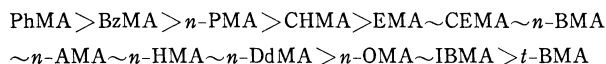


図 5 RMA のポリ CEMA ラジカルに対する相対反応性とアルキル基の立体因子との関係 ( $\delta=0$ )

1:  $\text{CH}_3$ , 2:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ , 3:  $n\text{-C}_4\text{H}_9$ , 4:  $\text{ClCH}_2\text{CH}_2$ ,  
5:  $i\text{-C}_4\text{H}_9$ , 6:  $t\text{-C}_4\text{H}_9$

## 4 考 察

表 1 から明らかなように、スチレンと RMA との共重合速度は次のような順序となる。



この順序は定性的にアルキル基の電子吸引性に一致するが、アルキル基の大きさ、あるいは RMA モノマー自体の粘度とは一致しない。

文献値<sup>2)</sup>とは異なり、ここで求められた  $e$ -値はいずれも正であるが、これは RMA のカルボニル基が電子吸引性であることを考えると当然である。しかし、 $Q$ ,  $e$ -値のアルキル基による変動は、文献と比較すると僅少である。RMA の相対反応性と置換基の極性および立体因子との関係を明らかにするため、Taft 式<sup>10)</sup>の適用を試みた。

$$\log(1/r_1) = \rho^* \sigma^* + \delta E_s \quad (1)$$

ここで  $\sigma^*$  は極性置換基定数、 $E_s$  は立体置換基定数、 $\rho^*$  と  $\delta$  はそれぞれ反応により定まる定数である。

図 1 に示したように、RMA の  $Q$ ,  $e$ -値いずれについてもアルキル基の  $\sigma^*$  との相関性が認められた。 $e$ -値は Hammett の  $\sigma$  値と対応することが報告されているので<sup>11)</sup>,  $\sigma^*$  に相関性を有することは容易に理解できるが、 $Q$ -値がアルキル基の電子吸引性ととも増大することは興味あることである。RMA のポリスチルルラジカルに対する相対反応性を  $\sigma^*$  とプロットすると、図 2 に示したような直線関係が成立し、 $\rho^*=0.33$  (相関係数  $r=0.97$ ) が得られる。しかしながら、図 3 に示すとおり、 $E_s$  には依存しない。このことは、RMA の反応性がアルキル基の極性に支配され、立体因子に依存しないことを示している。同様のことは、ポリ CEMA ラジカルに対する RMA の相対反応性にも認められ、 $\rho^*=0.13$  ( $r=0.91$ ),  $\delta=0$  が得られた。

最近、近西、鶴田<sup>12)</sup>は  $\alpha$ -アルキルアクリル酸メチルのラジカル共重合性をスチレンとの共重合から評価し、相対反応性がアルキル基の立体因子に支配されることを報告した。この場合、アルキル置換基はビニル基の  $\alpha$  位に存在するため、直接に反応するビニル基への効果が期待される。 $\alpha$  位の置換基が大きくなると、

10) R. W. Taft, Jr., "Steric Effects in Organic Chemistry", (M. S. Newman 編), Wiley, New York (1956) p. 556.

11) J. Furukawa, T. Tsuruta, *J. Polymer Sci.*, 36, 275 (1959).

12) K. Chikanishi, T. Tsuruta, *Makromol. Chem.*, 73, 231 (1964).

表 5 関連ビニルモノマーの重合熱

モノマー	$-\Delta H_p$ (kcal/mol)	状態*	引用文献
Styrene	16.7	lc	13)
$\alpha$ -Methylstyrene	8.4	lc	13)
Acrylonitrile	18.4	lc	13)
Methacrylonitrile	13.5	lc	13)
Acrylamide	19.5	ss	13)
Methacrylamide	13.5	ss	13)
Acrolein	19.1	lc	13)
Methacrolein	13.5	lc	13)
Acrylic Acid	16.0	lc	13)
Methacrylic acid	10.1	lc	13)
Methyl acrylate	18.0	lc	13)
MMA	13.3	lc	13)
MMA	13.0	lc	14)
MMA	13.8	ls	15)
EMA	14.2	lc	13)
EMA	13.8	ls	15)
n-PMA	13.7	lc	13)
IPMA	14.3	lc	13)
n-BMA	13.7	lc	13)
n-BMA	13.5	lc	14)
n-BMA	13.9	ls	16)
IBMA	14.3	lc	13)
t-BMA	13.0	ls	15)
n-HMA	14.4	ls	15)
n-HMA	14.4	ls	16)
CHMA	12.2	lc	14)
CHMA	12.7	ls	15)
BzMA	13.5	lc	14)
PhMA	12.3	lc	14)

\* lc: モノマー, 液体; ポリマー, 無定形固体

ss: モノマー, 溶液; ポリマー, 溶液

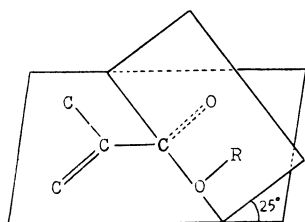
ls: モノマー, 液体; ポリマー, モノマーの溶液

Stuart モデルにおいても相当な立体効果が予想される。

本報における RMA においては、アルキル置換基はエステル結合を介してビニル基に結合しているため、ビニル基に対する立体効果は小さいものと予想され、むしろカルボニル基に対する間接的な寄与が考えられる。

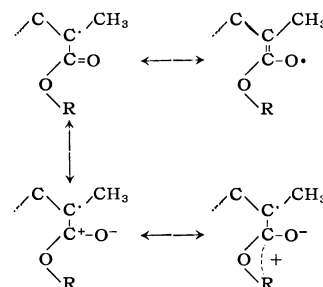
$\alpha$ 位置置換基との差異はたとえば表 5 に示す重合熱のデータ<sup>13-16)</sup>からも明らかのように、メチル基でさえも  $\alpha$  位の置換基は著しく重合熱を低下させ、立体障害を予想させるのに対し、エステル基のアルキル基はかなり大きな置換基でも重合熱の変化を与えず、この場合には、立体効果が重要でないことを示している。

一般に、エステルでは、特別の置換基の相互作用がないかぎり S-トランスコンホメーションをとり<sup>17)</sup>、また、字梶<sup>18)</sup>の X 線回折の結果による MMA の構造、あるいは双極子によるエステルの構造<sup>19)</sup>によると、RMA は大体次のような構造が予想される。



- 13) R. M. Joshi, *Makromol. Chem.* 66, 114 (1963).  
 14) L. K. Tong, W. O. Kenyon, *J. Am. Chem. Soc.*, 68, 1355 (1946).  
 15) F. S. Dainton, K. J. Ivin, D. A. G. Walmsley, *Trans. Faraday Soc.*, 56, 1984 (1960).  
 16) K. G. McCurdy, K. J. Laidler, *Can. J. Chem.*, 42, 818 (1964).

従って置換基 R はビニル基に対して直接の関与はしないが、カルボニル基に対する相互作用から、カルボニル-ビニル共役系に何らかの影響を与えるものと思われる。いま、RMA のラジカルについて考えると、



R が電子供与性であれば、カルボニルの分極構造がカルボニル炭素上の荷電の非局在化によって安定化され、不対電子は孤立して不安定な状態となる。すなわち、RMA モノマーについて考えると、R が電子供与性であれば、カルボニルの分極が容易になり、ビニル基は孤立して、基準ラジカルに対する反応性が減少することになる。従って、逆に R が電子吸引性であるほど RMA の  $Q$ -値は増大し、基準ラジカルの攻撃を受け易くなる。

以上の考察は、RMA モノマーの赤外吸収スペクトルにおける  $\nu_{C=O}$  の変化から支持される。すなわち、表 6 に示したように、 $\nu_{C=O}$  はアルキル基が電子吸引性であるほど高波数側にシフトし、カルボニル結合がより二重結合性の強い方にうつることを暗示<sup>20)</sup>する。従って、ビニル-カルボニル共役系は強められ、RMA モ

表 6 RMA モノマーの赤外吸収スペクトル\*

RMA	アルキル基の $\sigma^*$	$\nu_{C=O}$	$\nu_{C=C}$	$\nu_{C-O-}$	$Q$	$e$
n-BMA	-0.130	1708	1637	1177	0.67	0.43
IBMA	-0.125	1707	1637	1177	0.68	0.43
MMA	0.0	1715	1637	1169	0.74	0.40
BzMA	0.215	1710	1636	1165	0.86	0.42
CEMA	0.385	1717	1638	1165	1.01	0.57
PhMA	0.600	1730	1637	1136	1.17	0.51

\* 日立 EPI-2 型赤外分光光度計を用いて  $C_2H_2Cl_4$  溶液中 100 mμ NaCl セルを用いて測定した。

表 7 いろいろなフリーラジカルに対する RMA の相対反応性

RMA	ラジカル				
	PSt <sup>a)</sup>	PMMA <sup>a,b)</sup>	PBzMA <sup>a,b)</sup>	PCEMA <sup>a)</sup>	PhCOO <sup>c)</sup>
MMA	1.92(1.00)	(1.00)	0.95(1.00)	0.89(1.00)	(1.00)
EMA	1.89(0.99)	(1.09)			(1.14)
IBMA	1.82(0.95)			0.94(1.06)	
n-BMA	1.79(0.93)			0.91(1.03)	
t-BMA	1.70(0.89)			0.88(0.99)	
n-OMA	1.49(0.78)				
n-NMA*	(0.91)				
CHMA	1.92(1.00)	(1.16)	1.08(1.13)		(1.74)
BzMA	2.27(1.18)	(1.08)	1.00(1.05)	0.96(1.09)	(1.22)
CEMA	3.03(1.58)	(1.14) <sup>d)</sup>	1.04(1.09) <sup>d)</sup>	1.00(1.13)	
PhMA	3.33(1.74)	(1.79)	1.54(1.62)	1.19(1.34)	(1.94)

a) 本報のデータ

b) Bevington, Malpass<sup>7)</sup> のデータc) Bevington, Malpass<sup>9)</sup> のデータ

d) 本報のデータ

\* メタクリル酸 n-ノニル

- 17) W. D. Closson, P. Hang, *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 2384 (1964).  
 18) T. Ukaji, *Bull. Chem. Soc., Japan*, 32, 1275 (1959).  
 19) A. Aroney, R. J. W. LeFevre, S. S. Chang, *J. Chem. Soc.*, 1960, 3173.  
 20) M. M. Morgoshes, F. Fillealk, V. A. Fassel, R. E. Randle, *J. Chem. Phys.*, 22, 381 (1954).

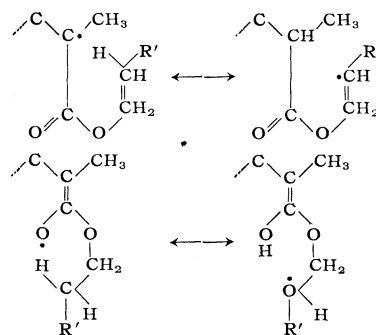
ノマーの  $Q$ -値が増大することが理解できる。

Bevington および Malpass は RMA のベンゾイロキシラジカルに対する反応性<sup>6)</sup>、および RMA 相互間の共重合反応性<sup>7)</sup>について、トレーサー法を用いて研究を行なった。その結果と本研究の結果とを表7にまとめた。これらの反応性パラメーターは極めて良い一致を示している。一部、EMA, *n*-BMA, IBMA および CHMA などでは、アルキル基が電子供与性であるにもかかわらず大きな反応性が認められるが、これは、Cameron<sup>21)</sup>の分子内水素

21) G. G. Cameron, *Makromol. Chem.*, 82, 73 (1965).

22) "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", Vol. 1, Interscience Publishers Inc., New York, (1964) p. 246.

移動に基づく、生成ラジカルの安定化を考えると説明可能であるが、この寄与については十分検討の余地があるようである。



## ポリ-*p*-メチルスチリルラジカルと置換クメン誘導体との反応<sup>\*1</sup>

(昭和40年12月1日受理)

山本 忠弘・大津 隆行・井本 稔<sup>\*2</sup>

ポリ-*p*-メチルスチリルラジカルとクメン置換体との反応の置換基効果を調べる目的で、アゾビスイソブチロニトリルを開始剤としてクメン置換体溶媒中で *p*-メチルスチレンの重合を行ない、連鎖移動定数 ( $C_s$ ) を測定した。

$C_s$  値は置換基の電子吸引性の順に増大する。ハメット則は成立しないが、次式が良好に適用された。

$$\log(k/k_0) = \rho\sigma + \gamma E_R$$

二つの反応定数  $\rho$  および  $\gamma$  値はそれぞれ +0.8 と 1.1 であって、置換基の極性および共鳴の両効果の寄与が指摘された。得られた反応定数は、すでに報告したクメン置換体とポリスチリルおよびポリ-*p*-クロルスチリルラジカルの反応でのそれらと比べると、攻撃ラジカル側の置換基によって  $\rho$  値は変化するが  $\gamma$  値はほとんど等しいことが認められた。

## 1 緒 言

ビニル重合で、ポリマーラジカルの溶媒への連鎖移動反応における反応性と構造の関係は、理論的にも工業的にもいろいろと興味のある問題を含んでいて数多くの研究が行なわれている。しかし連鎖移動反応性におよぼす置換基効果については従来あまり系統的に研究されていない。

そこで著者らは、この問題を特に取り上げて詳細に検討するために今迄にポリスチリルラジカル<sup>1)</sup>、ポリ-*p*-クロルスチリルラジカル<sup>2)</sup>、およびポリメタクリル酸メチルラジカル<sup>3)</sup>などの置換クメン、トルエンへの連鎖移動を行なったがこれらの連鎖移動反応における置換基効果は全くハメット則が成立しないことが見出された。そして、著者の提案したラジカル反応で共鳴効果を考慮した次式<sup>4)</sup>が良好に成立した。

$$\log(k/k_0) = \rho\sigma + \gamma E_R \quad (1)$$

\*1 本報文を「ビニル重合 (第147報)」とする。

\*2 Tadahiro YAMAMOTO, Takayuki OTSU, Minoru IMOTO  
大阪市立大学工学部：大阪市住吉区杉本町

1) 山本, *Bull. Chem. Soc. Japan* 投稿中「Reactivities of Substituted Cumenes toward Attack by Polystyryl Radical」.

2) 山本, 大津, 第14回高分子年次大会講演 (1965).

3) 山本, 第17回日化年会講演 (1964).

4) 安積, 山本, 姫路工業大学研究報告, 11, 152 (1960).

山本, 安積, 姫路工業大学研究報告, 12, 79 (1960), 13, 77, 83 (1961).

著者らの今迄の研究は主として被反応物側の置換基効果について検討を行なったのであるが、攻撃ラジカル側の置換基効果についても詳細に考慮することを目的として、本報ではポリ-*p*-メチルスチレンとクメン置換体との反応を行なった。さらにこの結果は同じクメン置換体とポリスチリル<sup>1)</sup> およびポリ-*p*-クロルスチリルラジカル<sup>2)</sup> の反応の場合と比較して考察する。

## 2 実 験

### 2.1 試料の合成

本報に用いられた一連の核置換クメン誘導体は、クメン、*p*-メトキシクメン、*p*-*t*-ブチルクメン、*p*-ジイソプロピルベンゼン、*p*-クロルクメン、*p*-ブロムクメンおよび *p*-シアノクメンである。これらのうちクメンは市販品を精製して用いたが、他の置換体はすべて合成した。その合成方法はすでに述べた<sup>1)</sup> ので省略する。

*p*-メトキシクメン: bp 213°C, 103°C (20 mmHg),  $n_D^{20}$  1.5032, (文献値<sup>5)</sup> bp 213°C,  $n_D^{20}$  1.5033); *p*-*t*-ブチルクメン: bp 125.5°C (44 mmHg),  $n_D^{20}$  1.4918 (文献値<sup>6)</sup> bp 125.5°C (44 mmHg),  $n_D^{20}$  1.4918); *p*-ジイソプロピルベンゼン: bp 121~121.5°C (56 mmHg),  $n_D^{20}$  1.4898 (文献値<sup>6)</sup> bp 121~121.5°C (56 mmHg); *p*-クロルクメン: bp 192~194°C, 72~73°C (11 mmHg),  $n_D^{20}$  1.5125 (文献値<sup>7)</sup> bp 72~74°C (11 mmHg),  $n_D^{20}$  1.5127); *p*-ブ

5) G. A. Russell, R. C. Williamson, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 2357 (1964).

6) G. A. Russell, *ibid.*, 78, 1047 (1956).

7) T. Alfrey, J. G. Harrison, Jr., *ibid.*, 68, 299 (1946).