

## 二、三のパラ置換スチレンのラジカル共重合†

(昭和40年5月31日受理)

木下 雅悦・井本 稔\*

ラジカル重合における極性置換基の効果を調べるために、二、三のパラ置換スチレンの相互共重合を行ない、単量体反応性比  $r_1$ ,  $r_2$  を求めた。先に報告した単独重合の生長反応の速度定数と組み合わせて種々のパラ置換スチレンのパラ置換ポリスチリルラジカルに対する反応性、および種々のパラ置換ポリスチリルラジカルのパラ置換スチレンに対する反応性を計算した。共重合速度および一定ラジカルに対する置換スチレンの反応性は共に  $\sigma$  値に対して目盛ると両上りの曲線になり、一定モノマーに対する種々の置換ポリスチリルラジカルの反応性は  $\sigma$  値に対して目盛ると直線になることがわかった。これらは先に著者らが提出した置換スチレン類のラジカル重合での遷移状態における極性構造の寄与の大小で説明することができる。これらの結果から、置換基の見かけ上の共鳴寄与の大きさを評価した。パラ置換スチレンの極性はパラクロルスチレン、パラブロムスチレン付近で最小になる。

## 1 緒 言

ラジカル重合のし易さをさめる因子を明らかにし、それらを定量的に評価することは、著者らの最も興味ある問題の一つである。従来、共重合におけるモノマーの反応性を表わすのに  $Q$ ,  $e$  値<sup>1)</sup> が用いられてきたが、この考え方では立体効果を考慮しておらず多種のモノマー類を統一的に扱おうとしているため、数多くの共重合例に適用を試みられたにもかかわらず、 $e$  値と  $\sigma$  値の間に比例関係が認められたほかは、ほとんど本質的な説明がなされていない。これは共重合を系統的に研究した例がほとんどないためであって、量子化学的にラジカル重合性を評価する試みもなされているが、さらに実験的裏付けが必要とされている<sup>2-4)</sup>。 $Q$ ,  $e$  の基準になっているスチレンについてみても、Walling らによって種々の置換スチレンのポリスチリルラジカルに対する反応性が系統的に調べられて  $\sigma$  値との関係づけが行なわれただけで、以後この面での進展はない<sup>5)</sup>。そこで著者らは系統的に置換スチレンの共重合を調べ極性置換基が反応性に及ぼす影響を明らかにした。すでに報告した単独重合と関連づけるため、また立体効果を除くためパラ置換体の共重合を行なった<sup>6-10)</sup>。

## 2 実験方法

## 2.1 モノマー、開始剤など

スチレンは市販品を用いた。*p*-メトキシスチレンは *p*-アニスアルデヒドに臭化メチルマグネシウムを付加せしめ、得られるア

ルコールを加熱脱水して得た<sup>6)</sup>。*p*-クロルスチレン<sup>7)</sup>、*p*-ブロムスチレン<sup>8)</sup> は常法に従いクロルベンゼン、ブロムベンゼンをアセチル化し還元、脱水して得た。*p*-シアノスチレン<sup>7)</sup> は *p*-ブロムアセトフェノンをシアン化銅 (I) でシアノ化し、アセチル基を還元後、得られるアルコールを酢酸エステルとし加熱脱酢酸して得た。これらのモノマーはいずれも窒素気流中で蒸留して精製した。ブロムスチレンの場合はカラムクロマト法、メトキシスチレンの場合は冷凍再結晶による精製が効果的であった。これらのモノマーの物理定数は文献値とよく一致した。

開始剤として用いた  $\alpha, \alpha'$ -アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) は市販品をアルコール、エーテルで再結晶し使用直前にさらに再結晶して使用した。シアノスチレンを含む場合に溶媒として用いた *N, N*-ジメチルアセトアミドは、市販品を脱水蒸留して用いた。

## 2.2 共重合操作

共重合をすべて  $30.0 \pm 0.05^\circ\text{C}$ 、封管中、暗所で振りまぜながら行なった。シアノスチレンを含む場合はジメチルアセトアミド溶液とし、他はすべて塊状で均一相で共重合した。試料は補正したホールピペットで仕込んだ。重合率は 10% 以下になるようにし、所定時間後、封管内容物を大量のメタノール中に投じ、共重合体を沈殿せしめた。重合禁止を確実にするため極少量のピクリン酸を加えた。別乾燥後共重合体をベンゼンあるいはジメチルアセトアミド溶液から再沈殿し加熱減圧乾燥した。

## 2.3 共重合体の組成分析

各共重合体の組成は元素分析により決めた。すなわちシアノスチレンを含む場合はケルダール法による窒素分析で、クロルスチレン、ブロムスチレンを含む場合はフラスコ燃焼法によるハロゲン分析で、他は炭素、水素分析で組成を決めた。別に窒素分析はデューマ法で、ハロゲン分析はカリウス法で行なったが、よく一致した<sup>10)</sup>。窒素、ハロゲンを共に含む場合、両元素からの分析結果はよく一致した。結果に明らかのように、単独重合体の重合度は十分に大きく、元素分析値は予想される重合体の計算値とよく一致した。ただし、メトキシスチレンとスチレンの共重合体の場合には、炭素含有量から求めており、その差が小さいためかなり誤差は大きい、この組合せについてはすでにトレーサーによる実験結果もあり<sup>11)</sup>、その値とよく一致している。メチルスチレンとスチレンの共重合体の組成が決定できなかったため、メチル

11) R. H. Wiley, L. K. Heidemann, B. Davis, *J. Polymer Sci.*, B 1, 521 (1963).

† 本報を「ビニル重合 (第 120 報)」とする。

\* Masayoshi KINOSHITA, Minoru IMOTO 大阪市立大学工学部：大阪市住吉区杉本町。

- 1) C. C. Price, T. Alfrey, *J. Polymer Sci.* 2, 101 (1947); C. C. Price, *ibid.* 3, 772 (1948).
- 2) M. G. Evans, J. Gergely, E. C. Seaman, *J. Polymer Sci.*, 3, 866 (1948).
- 3) T. Yonezawa, K. Hayashi, C. Nagata, S. Okamura, K. Fukui, *ibid.* 14, 312 (1954); 20, 537 (1956).
- 4) T. Fueno, T. Tsuruta, J. Furukawa, *J. Polymer Sci.*, 40, 487 (1959); 川端, 鶴田, 古川, 工化 65, 64 (1962).
- 5) C. Walling, E. R. Briggs, K. B. Wolfstirn, F. R. Mayo, *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 1537 (1948).
- 6) 木下, 井本, 高分子化学 20, 231 (1963).
- 7) 木下, 高分子化学 20, 237 (1963).
- 8) 木下, 工化, 66, 982 (1963).
- 9) 木下, 西垣, 井本, 工化 68, 1122 (1965).
- 10) 井本, 木下, 西垣, *Makromol. Chem.* 86, 217 (1965).

スチレンに関する共重合は全部省略した。クロルスチレンとブ  
ムスチレンの共重合体も組成決定ができなかった。

### 3 実験結果

#### 3.1 共重合速度

各モノマーを 1:1 にまぜた場合の共重合速度は表 1 のと  
おりで、これをハメットの  $\sigma$  値に対して目盛ると、図 1 のようにな  
る。他の混合割合の場合もほぼ同じような曲線になる。

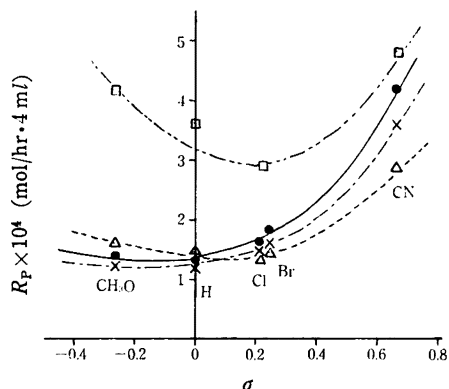


図 1 共重合速度

—○—: CH<sub>3</sub>O —△—: Cl —×—: H —●—: CH<sub>3</sub>O

#### 3.2 共重合体組成

各組合せでの共重合および共重合体の分析結果を表 2~9 に

表 1 共重合速度

モノマー組成は 1:1, 重合温度 30℃, 開始剤 AIBN 150 mg/10 ml

a) OCH <sub>3</sub> -OCH <sub>3</sub>		c) Cl-OCH <sub>3</sub>	
	mol/hr.4 ml		mol/hr.4 ml
OCH <sub>3</sub> -H	1.33 "	Cl-H	1.48 "
OCH <sub>3</sub> -Cl	1.64 "	Cl-Cl	1.42 "
OCH <sub>3</sub> -Br	1.88 "	Cl-Br	1.51 "
OCH <sub>3</sub> -CN	4.17 "	Cl-CN	2.91 "
b) H-OCH <sub>3</sub>		d) CN-OCH <sub>3</sub>	
	mol/hr.4 ml		mol/hr.4 ml
H-H	1.32 "	CN-H	3.63 "
H-Cl	1.48 "	CN-Cl	2.91 "
H-Br	1.66 "	CN-CN	4.89 "
H-CN	3.63 "		

表 2 スチレン (M<sub>1</sub>) と *p*-メトキシスチレン (M<sub>2</sub>) の共重合

重合温度 30℃, 開始剤 AIBN 150 mg/10 ml, 重合時間 13.5 hr

No.	$F=[M_1]/[M_2]^*$	共重合速度 g/hr.4 ml	共重合体の C% <sup>*3</sup>	$f=d[M_1]/d[M_2]^*$
B 1	8.177	0.01561	91.56	20.25
B 2	3.505	0.01631	89.13	3.527
B 3	1.948	0.01717	87.65	1.982
B 4	1.168	0.01769	86.05	1.139
B 5	0.7007	0.01866	84.97	0.7793
B 6	0.3895	0.01933	83.90	0.5147
B 7	0.1669	0.02036	81.90	0.1665

\*1 仕込みモノマー中の M<sub>1</sub>, M<sub>2</sub> のモル比

\*2 生成共重合体中の M<sub>1</sub>, M<sub>2</sub> のモル比

\*3 C% 計算値 ポリスチレン: 92.26%, ポリ-*p*-メトキシスチレン: 80.56%

表 3 *p*-ブロムスチレン (M<sub>1</sub>) と *p*-メトキシ  
スチレン (M<sub>2</sub>) の共重合

No.	$F=[M_1]/[M_2]$	共重合速度 <sup>*2</sup> g/hr.4 ml	共重合体の Br% <sup>*1</sup>	$f=d[M_1]/d[M_2]$
C 1	0.1475	0.02550	12.76	0.3034
C 2	0.3442	0.02785	19.68	0.6031
C 3	0.6193	0.03005	25.07	0.9918
C 4	1.033	0.03076	29.19	1.485
C 5	1.721	0.03122	33.70	2.494
C 6	3.097	0.03130	36.53	3.786
C 7	7.228	0.03115	40.34	9.074

\*1 ポリ-*p*-ブロムスチレンの Br% は分析値 43.60%, 計算値 43.66%。

\*2 重合時間: 12 hr。

表 4 *p*-クロルスチレン (M<sub>1</sub>) と *p*-メトキシ  
スチレン (M<sub>2</sub>) の共重合

No.	$F=[M_1]/[M_2]$	共重合速度 <sup>*2</sup> g/hr.4 ml	共重合体の Cl% <sup>*1</sup>	$f=d[M_1]/d[M_2]$
D 1	0.1506	0.02169	5.25	0.2511
D 2	0.3514	0.02264	8.81	0.5117
D 3	0.6323	0.02259	11.50	0.7963
D 4	1.054	0.02242	13.99	1.179
D 5	1.757	0.02090	16.46	1.769
D 6	3.162	0.02015	17.93	2.299
D 7	7.380	0.01877	19.71	3.306

\*1 ポリ-*p*-クロルスチレンの Cl% は分析値 25.48%, 計算値 25.58%。

\*2 重合時間 15 hr。

表 5 *p*-メトキシスチレン (M<sub>1</sub>) と *p*-シアノ  
スチレン (M<sub>2</sub>) の共重合

No.	$F=[M_1]/[M_2]$	共重合速度 <sup>*3</sup> g/hr.4 ml	共重合体の N% <sup>*1</sup>	$f=d[M_1]/d[M_2]$
E 1	6.67	0.03411	—	—
E 2	2.86	0.04333	5.13	1.136
E 3	1.59	0.04956	6.27	0.753
E 4	0.953	0.05457	6.96	0.583
E 5	0.572	0.05961	7.81	0.414
E 6	0.318	0.06340	8.62	0.286
E 6 a <sup>*2</sup>	0.318	0.05520	8.69	0.272

\*1 ポリ-*p*-シアノスチレンの N% は、分析値 11.18% (ケルダール法), 10.73, 10.99% (デュマ法), 計算値 10.85%, ここではケルダール法で分析を行なったので 11.18% を基準とした。

\*2 E 6 a は塊状共重合による値で、従って共重合の進行と共に不均一になる。他はモノマー 4 ml に 1 ml のジメチルアセタミドを溶媒として加えている。

\*3 重合時間, 9 hr。

表 6 スチレン (M<sub>1</sub>) と *p*-ブロムスチレン (M<sub>2</sub>) の共重合

No.	$F=[M_1]/[M_2]$	共重合速度 <sup>*1</sup> g/hr.4 ml	共重合体の Br%	$f=d[M_1]/d[M_2]$
J 1	0.1617	0.02955	40.13	0.1520
J 2	0.3772	0.02785	37.32	0.2958
J 3	0.6789	0.02625	33.07	0.5597
J 4	1.131	0.02416	28.80	0.9035
J 5	1.886	0.02180	24.40	1.383
J 6	3.396	0.01935	18.60	2.363
J 7	7.920	0.01668	9.88	5.998

\*1 重合時間 14 hr

表 7 スチレン (M<sub>1</sub>) と *p*-クロルスチレン (M<sub>2</sub>) の共重合

No.	$F=[M_1]/[M_2]$	共重合速度 <sup>*1</sup> g/hr.4 ml	共重合体の Cl%	$f=d[M_1]/d[M_2]$
K 1	0.1583	0.01964	23.23	0.1289
K 2	0.3694	0.01923	20.34	0.3363
K 3	0.6650	0.01877	18.38	0.5139
K 4	1.108	0.01813	15.48	0.8599
K 5	1.847	0.01757	11.97	1.502
K 6	3.326	0.01637	9.25	2.335
K 7	7.757	0.01506	5.67	4.651

\*1 重合時間 14 hr

表 8 スチレン (M<sub>1</sub>) と *p*-シアノスチレン (M<sub>2</sub>) の共重合

No.	$F=[M_1]/[M_2]$	共重合速度 <sup>*2</sup> g/hr.4 ml	共重合体の N% <sup>*1</sup>	$f=d[M_1]/d[M_2]$
L 1	7.79	0.02106	3.43	2.773
L 2	3.34	0.02728	5.49	1.267
L 3	1.86	0.03373	6.63	0.8361
L 4	1.11	0.03998	7.71	0.5453
L 5	0.668	0.04734	8.27	0.4244
L 6	0.371	0.05413	9.11	0.2709

\*1 ポリ-*p*-シアノスチレンの N% 分析値 11.10% (ケルダール法) を基準にする。

\*2 重合時間 9~17 hr。

表 9 *p*-クロルスチレン (M<sub>1</sub>) と *p*-シアノ  
スチレン (M<sub>2</sub>) の共重合

No.	$F=[M_1]/[M_2]$	共重合速度 <sup>*2</sup> g/hr.4 ml	共重合体の N% <sup>*1</sup>	$f=d[M_1]/d[M_2]$
P 1	7.03	0.02547	3.29	2.23
P 2	3.01	0.02912	4.53	1.37
P 3	1.68	0.03451	5.84	0.854
P 4	1.01	0.03862	7.05	0.544
P 5	0.603	0.04519	—	—
P 6	0.335	0.05242	9.02	0.222

\*1 ポリ-*p*-シアノスチレンの N% を 11.18% として計算。

\*2 重合時間 3.5 hr。

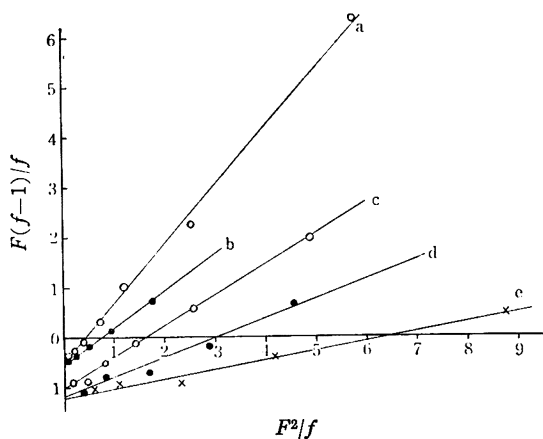


図2 パラ置換スチレンの共重合における  
Fineman-Ross 図 (I)

a: Br(M<sub>1</sub>)-CH<sub>3</sub>O(M<sub>2</sub>)    b: Cl(M<sub>1</sub>)-CH<sub>3</sub>O(M<sub>2</sub>)  
c: H(M<sub>1</sub>)-Br(M<sub>2</sub>)    d: H(M<sub>1</sub>)-Cl(M<sub>2</sub>)    e: H(M<sub>1</sub>)-CN(M<sub>2</sub>)

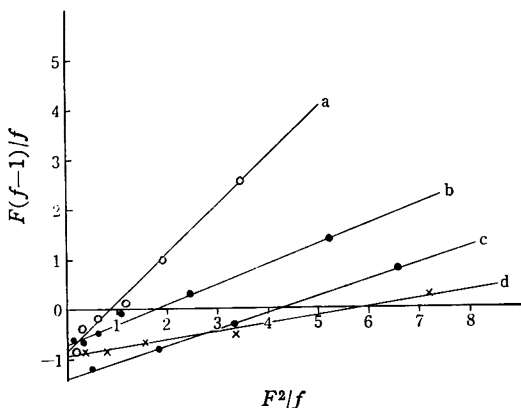


図3 パラ置換スチレンの共重合における  
Fineman-Ross 図 (II)

a: H(M<sub>1</sub>)-CH<sub>3</sub>O(M<sub>2</sub>)    b: CH<sub>3</sub>(M<sub>1</sub>)-CH<sub>3</sub>O(M<sub>2</sub>)  
c: Cl(M<sub>1</sub>)-CN(M<sub>2</sub>)    d: CH<sub>3</sub>O(M<sub>1</sub>)-CN(M<sub>2</sub>)

示す。これらはいずれも重合率が低いので、Fineman-Ross法を適用することができる。図2, 3にその結果をまとめて示す。いずれもよい直線性を示す。重合率の比較的大きい場合には積分法による計算も行なって参考にした。こうして得られた共重合反応性比を表示すると表10のとおりである。この表で各欄の右上が $r_1$ 、左下が $r_2$ である。当然対角線をはさんで両側が対称的になる。有効数字は2桁であるが $r_1$ についてみれば0.093から1.0まで、 $r_2$ についてみれば、0.70から1.4まで変化しており、以下の考察に対して十分な有意差が認められる。ブロムスチレンとシアノスチレンの共重合を行っていない。

表10 共重合反応性比 $r_1$ ,  $r_2$  (表中右上の数字は $r_1$ 、左下の数字は $r_2$ を示す)

		M <sub>1</sub>				
		CH <sub>3</sub> O	H	Cl	Br	CN
M <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> O	1.0	0.85	0.48	0.43	0.093
	H	0.85	1.0	0.66	1.1	0.19
	Cl	0.48	0.66	1.0	1.0	0.34
	Br	0.43	1.1	0.60	1.0	1.0
	CN	0.093	0.19	0.34	1.0	1.0

これらの $r_1$ ,  $r_2$ 値から $r_1=k_{11}/k_{12}$ ,  $r_2=k_{22}/k_{21}$ 式にしたがって計算すると $k_{11}$ ,  $k_{21}$ 値がわかる。 $k_{11}$ ,  $k_{22}$ は各置換スチレンの単独重合における生長反応の速度定数 $k_p$ で前報に明かなように $p$ -メトキシスチレン 71<sup>6)</sup>, スチレン 106<sup>6)</sup>,  $p$ -クロルスチレン 150<sup>7)</sup>,  $p$ -ブロムスチレン 186<sup>9)</sup>,  $p$ -シアノスチレン 219<sup>7)</sup> (各 30°, l/mol·sec) という値が得られている。これらは文献値と多少の違いがみられるが、本報の目的とする相対的な反応性の考察には十分であると考え。共重合反応速度定数の計算値を表11に示す。例えば $k_{CH_3OY}$ は攻撃ラジカル側にCH<sub>3</sub>O、モノマー側に表の各欄に相当する置換基Yがある場合の速度定数である。表中 $k_{HY}$ の列についてはすでに Walling の 60°C での結果がある。ここに示したのは 30°C での結果であるが、一般的傾向は一致している。したがって $r_1$ ,  $r_2$ 値に関しては少し測定温度が異なっても傾向を論ずることができると考え、表中 $k_{MMAY}^*$ に置換スチレンとメタクリル酸メチル (MMA) の 60°C での共重合の $r_1$ 値<sup>5)</sup>から求めた値を、 $k_{XMMMA}$ に $r_2$ 値と 30°C での $k_p$ から計算した値を示す。さらに $k_{MMAY}^{**}$ は Matheson ら<sup>12)</sup>のメタクリル酸メチルの $k_p$ 値 286 (30°C) を用いて $r_1$ から計算した共重合速度定数である。

表11 共重合反応速度定数 (単位はいずれも l/mol·sec)

Y	$\sigma$	$k_{CH_3OY}$	$k_{HY}$	$k_{ClY}$	$k_{BrY}$	$k_{CNY}$	$k_{MMAY}^*$	$k_{MMAY}^{**}$
(A)	CH <sub>3</sub> O	-0.27	71	106	214	169	258	3.45
	H	0	84	106	136	169	183	2.17
	Cl	0.22	148	161	150	—	156	2.41
	Br	0.23	165	177	—	186	—	2.53
	CN	0.66	764	558	440	—	219	4.55
X	$\sigma$	$k_{XCH_3O}$	$k_{XH}$	$k_{XCl}$	$k_{XBr}$	$k_{XCN}$	$k_{XMMMA}$	
(B)	CH <sub>3</sub> O	-0.27	71	84	148	165	764	222
	H	0	106	106	161	177	558	204
	Cl	0.22	214	136	150	—	440	169
	Br	0.23	169	169	—	186	—	169
	CN	0.66	258	183	156	—	219	155

\*  $1/r_1$  値

\*\*  $k_p=286$  (30°) を用いて計算した値

表5で E 6a は塊状共重合を行なったもので重合の進行と共に共重合体がゲル状に分離してくる。他はジメチルアセトアミドを加えて均一系で共重合したもので、E 6 は E 6a と同じ仕込み比のものである。N% から明かなように均一系、不均一系にかかわらず生成共重合体の組成に差がないのは興味がある。

表12に Walling らの求めた $r_1$ ,  $r_2$ 値を示す。これらは 60°C で測定されたものであるが、本報の結果と同じ傾向を示している。Walling らは、ポリスチリルラジカルと置換スチレンの反応についてハメット則との関係を調べているが、考察のところに述べるように、ポリ $p$ -クロルスチリルラジカルおよびポリメタクリル酸メチルラジカルに対する置換スチレンの反応性についても同様の関係が認められる。

表12 Walling らの $r_1$ ,  $r_2$ 値 (60°) (右上が $r_1$ 、左下が $r_2$ 値)

		M <sub>1</sub>				
		CH <sub>3</sub> O	H	Cl	Br	CN
M <sub>2</sub>	H	0.82(0.79)*	1.00	1.03	0.99	1.16
	Cl	1.16(1.05)*	0.74	1.00	0.70	0.28
	Br	0.58	0.74	1.00	—	—
	MMA	0.32	0.52	0.89	1.10	1.41

\* Wiley らの値<sup>11)</sup>

12) M. S. Matheson, E. B. Bevilacqua, E. E. Auer, E. J. Hart, J. Am. Chem. Soc., 71, 497 (1949).

## 4 考 察

表 11 (A) の値をハメットの  $\sigma$  値に対して目盛ると図 4 のような曲線が得られる。本来ならば比較しようとする各系列について無置換体に対する比の対数をとるべきであるが、ここでは同系列内だけでなく他の系列との比較もするために  $k_{HH}$  に対する比の対数をとった。従って図 4 ではポリスチリルラジカルに対する反応性に関する曲線の他は原点を通っていない。 $k_{XH}$  で割った場合は曲線の形はそのままそれぞれを原点を通るように平行移動すればよい。MMA の場合は測定温度が違うので、 $k_{MMAH}$  で割ってあるため原点を通っている。ポリスチリルラジカルに対する反応性の例は Walling の結果<sup>5)</sup>と類似のものであるが、 $\sigma$  値とは直線関係にあることが示されている。図 4 から明らかなように、他の系列も考え合わせるといずれも両上りの曲線とするのが適当であろう。これらの曲線の大体の傾きをみると、ラジカルの極性が負から正に変わるにつれ  $\rho$  値が正から負の方向に変わっているのがわかる。ポリ-*p*-クロルスチリルラジカル、ポリ-*p*-ブロムスチリルラジカルおよびポリメタクリル酸メチルラジカルについては、大体縦軸に関して対称になっており、また  $\sigma$  値が 0.2 付近ですべての曲線が一点を通っている点から  $\sigma=0.2$  に相当する置換基、すなわち *p*-クロルスチレン、*p*-ブロムスチレンなどにおいて、置換基の極性効果が最小になることがうかがえる。さらにこれらの曲線を直線と、それぞれの置換基に対応する補正項に分けて考えることができる。表 13、図 5 に Walling らのメタ置換体の  $r_1$ ,  $r_2$  値<sup>5)</sup>とそのハメット図を示す。共重合例が少ないので、はっきりしないが、パラの場合のような傾向は、認められない。攻撃ラジカルの極性の違いによる  $\rho$  値の違いは、パラの場合に類似している。オルト置換体については立体効果が加わって

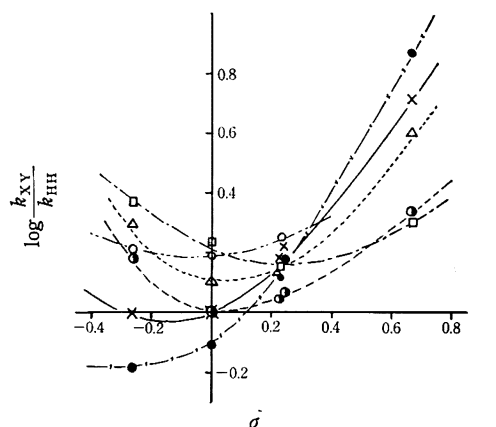


図 4 共重合速度定数と  $\sigma$  値の関係 (I)  
一定のポリ-*p*-置換スチリルラジカルに対する  
種々の *p*-置換スチレンの反応性

●: X=CH<sub>3</sub>O    -x-: H    -△-: Cl    -○-: Br  
-□-: CN    -●-: MMA

表 13 メタ置換体の  $r_1$ ,  $r_2$  値 (Walling による)  
(右上が  $r_1$ , 左下が  $r_2$  値)

		M <sub>1</sub>				
		CH <sub>3</sub>	H	Cl	Br	NO <sub>2</sub>
M <sub>2</sub>	H	—	1.00	0.64	0.55	0.45
	MMA	0.53	0.49	0.47	0.48	0.35
	$\sigma_m$	-0.069	0	0.373	0.391	0.710

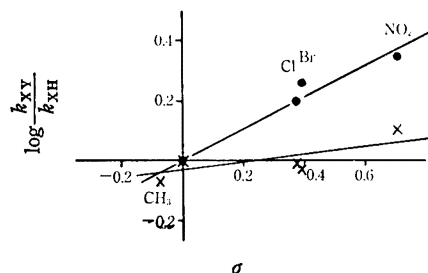


図 5 メタ置換スチレン類の反応性と  $\sigma$  値の関係  
(Walling の値から)

●: X=H    x: MMA

ると考えられるが、ほとんど実験例がない。無水マレイン酸とスチレン、およびパラ置換- $\alpha$ -メチルスチレン類の 3 元共重合の結果<sup>13)</sup>から、パラ置換- $\alpha$ -メチルスチレン類の反応性が調べられているが、この場合には  $\alpha$  位のメチル基の強い電子供与性のため極端に左上りの曲線を示している。この場合に遷移状態においての電荷移動にもとづく極性構造の寄与が考えられているが<sup>5,13)</sup>、本報の結果もその類似性から同様の極性構造の寄与を暗示する。

つぎにモノマー側の置換基を固定してラジカル側の置換基を種々変えた場合の結果を、 $\sigma$  値に対して目盛ると、図 6 のようになる。多少ずれた点もあるが、大体直線とみて差支えないものと思われる。 $\rho$  値はやはり置換スチレンの極性に応じた値が得られている。またパラシアノスチレンに対する種々のポリ-*p*-置換スチリルラジカルの反応性の場合だけは少し上にずれているが、他は  $\sigma=0.2$  付近で大体一点に集まっている。これは図 4 の結果に対応するものである。*p*-クロルスチレン、*p*-ブロムスチレンおよびメタクリル酸メチルに対する反応性を表わす直線が、大体 0 に近い  $\rho$  値を示すことも図 4 の結果に対応する。この図からラジカル側の置換基は主として極性効果を示すことがわかる。ただし、この図の値を導くためには  $r_2$  および  $k_{22}$  の 2 つの測定値を用いているから、図 4 に比べて誤差の大きい点は注意しなければならない。

いま図 4 で述べた補正項を R で表わすと、これらの結果は次式

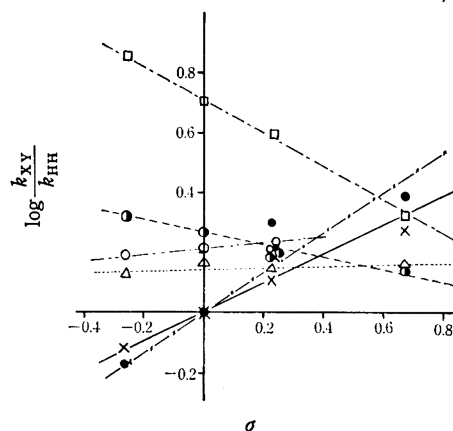


図 6 共重合速度定数と  $\sigma$  値の関係 (II)

一定の置換スチレンに対する種々のポリ-*p*-置換スチリルラジカルの反応性

●: Y=CH<sub>3</sub>O    -x-: H    -△-: Cl  
-○-: Br    -□-: CN    -●-: MMA

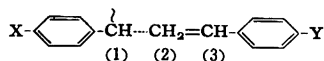
13) C. Walling, D. Seymour, K. B. Wolfstirn, *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 1544 (1948).

で示すことができる。

$$\log \frac{k_{XY}}{k_{XH}} = \rho\sigma + R, \quad \log \frac{k_{XY}}{k_{HY}} = \rho'\sigma$$

ただし縦軸上原点からのずれは考慮していないが、本来のハメットの式を適用するならばこの値は考慮する必要はない。

いま $\pi$ 電子系のみに着目するならば、生長反応の遷移状態は模式的に次のように書くことができる。遷移状態での $C_1-C_2$ 、 $C_2-C_3$ 距離が置換基 $X$ 、 $Y$ が変わっても変化しないと仮定すると、 $C_1-C_2-C_3$ 系に対して置換基 $X$ および $Y$ の及ぼす極性効果の強さ、すなわち $\rho$ 、 $\rho'$ の間には比例関係があり、特に本報の場合のよ



うに $C_2$ に関して左右がほとんど対称と見られる場合には $\rho=\rho'$ と考えることができる。この場合は $R$ は $\rho$ に関係しない置換基に特有の値となる。かかる考えのもとに図4の曲線に接するように図6の対応する直線を縦軸に平行移動させると図7のような線群が得られる。図4、6において $CN$ に関するものは縦軸上のずれが大きいが、この原因は明らかでない。温度を異にする $MMA$ を除いて他はほとんど移動させることなく、重ね合わせることができる。この時の縦軸上の差が $R$ に相当する。例えば図7で $A$ 、 $B$ から得られる差、 $\Delta AB$ は $p$ -メトキシ基に固有の $R$ 、すなわち $R_{CH_3O}$ となる。

他の組についても同様の値が得られる。結果を表14に示す。これよりわかるように $R$ は $\rho$ 値と関係がなく、従って電気的に中性のものに由来することがうかがえる。 $R$  (平均)は平均値を示す。 $\tau_p$ は島村<sup>14)</sup>によりフェニルラジカルの反応に際して求められた $R$ と同様の値で次式で表わされる。 $\log k_p/k_0 = \rho\sigma + \tau_p$ 、 $E_R$ は山本<sup>15)</sup>により $m$ 、 $p$ -置換フェニルアゾトリフェニルメタンの分解反応に対して湯川・都野の式<sup>18)</sup>、 $\log k_p/k_0 = \rho(\sigma + \gamma\Delta\sigma_R^+)$ の適用可能なことから、これを一般のラジカル反応に拡大して、 $\log k_p/k_0 = \rho\sigma + \gamma E_R$ とし、この $E_R$ <sup>16)</sup>として提出されたもので、Wallingらのポリスチリルラジカルに対する置換スチレンの反応性を示す曲線に任意の直線を接しさせて試行法により求められた値である。これらの間には類似性が認められ、さらに $Q$ 値とも多少似ている点是一部成書<sup>17)</sup>にも述べられているように $R$ を置換基の共鳴効果と結びつけるのを容易にする。

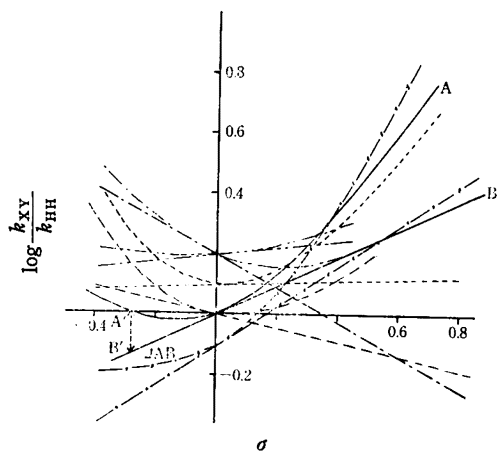


図7 R 値の評価

—x—x—:  $CH_3O$  —:  $H$  .....:  $Cl$   
- - - - -:  $Br$  - - - - -:  $CN$  - - - - -:  $MMA$

表14 R の評価値

X \ Y	$CH_3O$	$H$	$Cl$	$Br$	$CN$
$CH_3O$	0.10	0	0.10	0.12	0.54
$H$	0.12	0	0.07	0.08	0.43
$Cl$	0.20	0	0.07	0.08	0.51
$Br$	0.04	0	0.02	0.03	—
$CN$	0.03	0.02	0.07	0.08	0.48
$MMA$	0.14	0	0.09	0.11	0.47
$R$ (平均)	0.11	0.00	0.07	0.08	0.49
$E_R$	0.11	0.00	0.08	0.08	0.21
$\tau_p$	0.14	0.00	0.16	—	—
$Q$	1.36	1.00	1.03	1.04	1.86
$\log Q$	0.13	0.00	0.01	0.02	0.27
$\rho^*$	+0.67	+0.49	+0.05	+0.10	-0.56

\* 図6より求めた $\rho=\rho'$ の値

著者らは前報<sup>10)</sup>において、置換スチレンの単独重合において生長反応の速度定数を $\sigma$ 値に対して目盛った場合、 $\sigma$ 値の大きいところで少し下に曲った曲線を与えることを示した。 $R$ を共鳴効果と考えれば、両上りの曲線が期待されるが、この場合同種置換基を持つため、わずかの付加的な共鳴効果 $R$ は極性による反発で相殺され、 $\sigma$ 値の大きいところで下に曲るものと考えられる。

極性効果をラジカルおよびモノマーの電気陰性度の差として表わすために、次式に従って $2\Delta x$ を計算した。表15にその結果を示す。

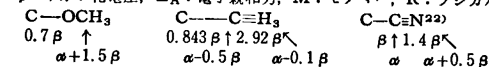
$$\Delta x = \frac{1}{2} \{I_p(M) + E_A(M) - I_p(R) - E_A(R)\}$$

表15 (Ia)の寄与に対応する電気陰性度の差 $2\Delta x$ ( $\beta$ 単位)

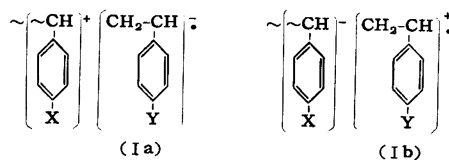
X \ Y	$OCH_3$	$CH_3$	$H$	$CN$
$OCH_3$	0.0293	-0.0865	-0.0900	-0.1981
$CH_3$	0.1170	0.0012	-0.0023	-0.1104
$H$	0.1193	0.0035	0.0000	-0.1084
$CN$	0.1865	0.0707	0.0672	-0.0409

$$\Delta x = \frac{1}{2} \{I_p(M) + E_A(M) - I_p(R) - E_A(R)\}$$

$I_p$ : イオン化電圧,  $E_A$ : 電子親和力,  $M$ : モノマー,  $R$ : ラジカル



表に示したパラメーターを用いて単純LCAOMOにより計算したものでモノマーが受容基、ラジカルが供与基となる場合の極性効果の傾向を示している。逆の場合は符号が変わるだけであるが、正しくはこれらの1次結合で表わされる。



これらの極性効果は、バグダサリヤン<sup>20)</sup>の述べているような電荷移動を伴う極限構造の遷移状態への寄与の大小として解釈することができる。供与基、受容基の関係がはっきり成立する系については基底状態においても電荷移動による安定な錯体が見出さ

14) R. Ito, T. Migita, N. Morikawa, O. Shimamura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 36, 992 (1963); R. Ito, T. Migita, N. Morikawa, O. Shimamura, *Tetrahedron*, 21, 955 (1965).

15) 山本, 日化 83, 844 (1962).

16) 山本, 私信.

17) 村上編, “有機反応機構の進歩” No. 1, 25 (1958).

18) Y. Yukawa, Y. Tsuno, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 32, 971 (1959).

22) パラメーター, 西本, 私信.

れるが、本報の系については未だその確証はない。もし (Ia), (Ib) のような極限構造が寄与していると考えれば, Xの極性効果, Yの極性および共鳴効果を解釈するのに便利である<sup>19)</sup>。これはスチレンのように大きな共役系を持つものに限られるが, Yangら<sup>21)</sup>によると, トリニトロスチレンとジメチルアミノスチレンの共重合体においても励起状態で電荷移動吸収帯の存在が認められている。メタクリル酸メチルを, コモノマーとして用いる場合に

は, (Ib) の構造しか考え難いが, 更に多くの共重合例を検討してみなくてはならない。

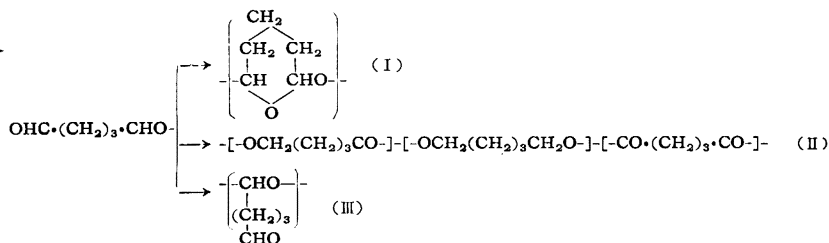
- 19) 井本, 木下, 西垣, *Makromol. Chem.* 投稿中.
- 20) 井本, 二見訳, バグダサリヤン, “ラジカル重合の理論”, (1959) p. 250.
- 21) N. C. Yang, Y. Gaoni, *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 5022 (1964).

## グルタルアルデヒドの重合様式におよぼす重合温度の影響

(昭和 40 年 5 月 25 日 受理)

横田 健二・鈴木 康史・石井 義郎\*

トルエン中 5 mol % のアルミニウム第三ブトキシドを触媒とするグルタルアルデヒドの重合において, 得られるポリマーの単位構造 I, II, III を  $-60^{\circ}\text{C}$  ないし  $+40^{\circ}\text{C}$  の重合温度範囲について調べた。



ポリマーはこの重合温度範囲でいつも良収率で得られる。ポリマーの各単位構造はグルタルアルデヒドの自然重合体, ポリ-ε-カプロラクトンおよびイソブチルアルデヒドの赤外特性吸収を標準として定量した。 $-60^{\circ}\text{C}$  ないし  $0^{\circ}\text{C}$  では I がおよそ 80% を占めるが,  $0^{\circ}\text{C}$  以上で I は急激に減少し, その代りに II が増加して主成分となる。III はいつも少ない。ケン化価の測定および 2 N 塩酸による加水分解 (I および III が切断される) もこれと平行した結果を与える。加水分解したポリマーの分別と熱分解の結果は, I と II の構造が同一鎖中にあることを示唆する。

## 1 緒 言

グルタルアルデヒドはホルミル基を官能基とする二官能性モノマーとしていくつかの重合様式を考えることができる。

環化重合については近年多くの研究者<sup>1-4)</sup> によってほとんど一致した結果が報告された。とくに麻生ら<sup>2)</sup>, Kern ら<sup>3)</sup> は数多くの類似構造化合物と赤外吸収スペクトル (以下 IR と略す) を比較することによって化学的に構造決定することが難しいこのポ

リマーの主構造がポリシクロアセタール (I) であることを確立した。

一方, 二つのホルミル基はアルミニウムアルコキシドを触媒とするいわゆる Tischenko 反応によって一つのエステル基に縮合する。ジアルデヒドの Tischenko 重合も近年いくつかの報告がある<sup>5-9)</sup>。グルタルアルデヒドの Tischenko 重合は先に報告したが<sup>6)</sup>, このときポリエステル (II) のほかに I が混在することを述べた。

本研究ではアルミニウム第三ブトキシドを触媒とするグルタルアルデヒドの重合において環化重合と Tischenko 重合の起こる

\* Kenji YOKOTA, Yasushi SUZUKI, Yoshio ISHII 名古屋大学工学部合成化学科: 名古屋市千種区不老町。

- 1) C. G. Overberger, S. Ishida, H. Ringsdorf, *J. Polymer Sci.* 62, S 1 (1962).
- 2) C. Aso, Y. Aito, *Makromol. Chem.* 58, 195 (1962).
- 3) K. Meyersen, R. C. Schulz, W. Kern, *ibid.* 58, 204 (1962).
- 4) W. W. Moyer, Jr., D. A. Grev, *Polymer Letters* 1, 29 (1963).

- 5) Y. V. Mitin, Y. N. Sazanov, G. P. Vlasov, M. M. Koton, *Vysokomol. Soedin.* 2, 716 (1960).
- 6) 横田, 伊藤, 石井, 工化 66, 98 (1963).
- 7) W. Sweeny, *J. Applied Polymer Sci.* 1, 1983 (1963).
- 8) J. N. Koral, E. M. Smolin, *J. Polymer Sci. A-1*, 2931 (1963).
- 9) 横田, 中村, 石井, 工化 68, 690 (1965).