

ラジカル重合に対する溶媒の影響

大阪大学理学部高分子学科 蒲池 幹 治

1. 概 論

溶液中では溶質と溶媒の間に分散力、双極子間力および誘起双極子間力などの分子間力が働いている。このような分子間相互作用のために溶液中では気相の場合に比べ平衡定数や反応速度が異なることが多い¹⁾。たとえば N_2O_4 の解離平衡は気相中と溶液中で著しく異っている。(表1)²⁾。

表1 $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$ の平衡定数 (20°C)

溶 媒	K	ΔH (Kcal/mol)
Gas	382	13.7
SiCl ₄	17.8	20.5
CS ₂	13.3	19.4
CCl ₄	8.05	18.8
CHCl ₃	5.53	21.2
EtBr	4.79	20.5
C ₆ H ₅ Br	3.70	19.4
C ₆ H ₆	2.23	22.2

このような溶質の反応速度や解離平衡への溶媒の影響は一般に溶媒効果なる言葉で表現されている。しかしこの溶媒効果の原因は大変複雑であり次のような分子間力に大別できよう^{3,4,5)}。

1. クーロン力
2. 電荷移動力
3. 水素結合

4. Van der Waals 力
 - 分散力
 - 双極子間力
 - 誘起双極子間力

この中で特にクーロン力の影響は大きくイオンの関与する反応では溶媒和というのは一般によく知られた現象である。たとえばブタジエンやイソプレンのアニオン重合で溶媒をトルエンからテトラヒドロフランにかえると重合速度や

得られたポリマーのミクロ構造が変化するのは活性末端および対イオンの溶媒和の違いによるものである⁶⁾。一般に反応速度に注目するとイオンの生成をともなうような反応は原系よりも遷移状態での溶媒和が大きく反応速度は促進される傾向にあるが逆にイオンが消滅するような反応では溶媒和はかえって反応を低下させる原因となる。

電氣的に中性と考えられるラジカル反応では一般に分子間相互作用に影響するものは Van der Waals 力でありイオンの関与する反応に比して溶媒の影響は少ない。それ故1957年塩素ラジカルによる第3級および第1級水素原子の引抜き反応の撰択性が溶媒により著しく影響されるという現象が見出されるまではラジカル反応で溶媒効果は考慮する必要がないというのが一般に支持されていた⁷⁾。この発見以来色々なラジカル反応に溶媒効果の存在が認められさらにはラジカル反応にイオン性が寄与していることも明らかになってきた⁸⁾。たとえば多くのラジカル反応でハメット則に従うこと^{9,10)}やアクリロニトリルのラジカル重合が添加した塩(LiCl)の影響をうけることなどイオン性を示す例といえよう¹¹⁾。

ラジカル重合に対する溶媒の影響は1930年代後半から1950年代迄もっぱら溶媒への連鎖移動定数の決定という立場から、あるいは Trommsdorf 効果の究明という面より研究がなされた。Russell の研究¹²⁾に刺激され1960年代には生長ラジカルと溶媒のコンプレックスが検討されるようになり、種々の置換ベンゼン中での重合で生長ラジカルの溶媒効果が僅かながら観測された。又共重合や立体規則性重合においても溶媒依存性が観測されラジカル重合における溶媒効果の存在が認められるようになった。^{12,13)}

本稿ではラジカル重合に対する溶媒効果の発

展を重合速度・共重合・立体規則性に関連して述べることにする。本論にはいる前にラジカル重合の溶媒効果に対し重要な役割を果たした低分子ラジカル反応から始めることにする。

2. 低分子ラジカル反応

Russell は 1957 年炭化水素の光塩素化反応の際使用する溶媒によりその相対反応性が著しく違ってくることを報告した。これが反応性にお

表2 2,3-ジメチルブタンの塩素化反応における溶媒効果

溶 媒	溶媒濃度 (M)	相対反応性 (t/p)	
		25°C	55°C
2,3-ジメチルブタン	7.6		3.7
四塩化炭素, シクロヘキサン トリクロルエチレン, 四塩化 ケイ素ニトロメタン	4.0	3.3 ~3.7	
n-酪酸, 酢酸メチル, プロピ オニトリル イソブチロニトリル, t-ブチ ルアルコール	4.0	4.0 ~4.8	
ジオキサン	4.0		5.6
n-ブチルエーテル	4.0		7.2
N, N'-ジメチルホルムアミド	4.0		9.1
チオニルクロリド (SOCl ₂)	4.0		7.3
塩化イオウ (S ₂ Cl ₂)	4.0		14
二硫化炭素	2.0	15	
"	4.0	33	
"	10.0	161	
"	12.0	225	
ニトロベンゼン	4.0		4.9
クロルベンゼン	2.0	9.0	
"	4.0	17.1	10.2
"	6.0	27.5	
フルオルベンゼン	4.0		10.3
ジフェニルエーテル	2.0		10.3
ベンゼン	2.0	11.0	8.0
"	4.0	20	14.6
"	8.0	49	32
トルエン	4.0		15.4
o-キシレン	"		15.0
m- "	"		22.4
p- "	"		18.6
アニソール	"		18.4
ヨードベンゼン	"		31
ジフェニルスルフィド	2.0		24
クメン	4.0		20.3
t-ブチルベンゼン	"	35	24

よばず溶媒効果の最も顕著な例である^{7,14}。炭化水素として 2,3 ジメチルブタンを用いた時生成する塩化物は 1 クロル-2,3ジメチルブタンと 2 クロル 2,3 ジメチルブタンの 2 種類である。この割合が溶媒により著しく違うことを見出した。その割合をガスクロマトグラフにより定量し次式により 3 級水素 (t) と 1 級水素 (p) の反応性を算出した。(表2-1)

相対反応性(t/p)

$$= \frac{12 \times (2\text{-クロル}2,3\text{ジメチルブタン})}{2 \times (1\text{-クロル}2,3\text{ジメチルブタン})} \quad (2-1)$$

この表から芳香族炭化水素, エーテルや二硫化炭素のように酸素やイオウ原子を有するような化合物では相対反応性が大きくなることが明らかである。Russell はこの説明にハロゲンラジカル (ハロゲン原子) と芳香族溶媒および孤立電子対を有する溶媒とのコンプレックスを溶媒和として考慮した。芳香族溶媒とのコンプレックスには 2 種類のコンプレックス (σ-コンプレックスと π-コンプレックス) が考慮される。この分離をするため Brown¹⁵⁾ により提出された芳香核の塩基性を示すパラメーターとその相対反応性がプロットされた。両方の数値の間に直線関係があることよりラジカルと芳香族溶媒とのコンプレックスは π-コンプレックスであると推定した。このような芳香族溶媒のハロゲンラジカルとの π-コンプレックスの存在は其の他幾つかの例により実証された¹⁶⁻²⁶⁾。さらに単にハロゲンラジカルに限らず他のラジカルについても π-コンプレックスの可能性が示された。トリクロロメチルラジカル の 3-フェニルプロペンや 4-フェニルブテンへの付加反応はその例である²⁷⁾。これに反し tBuO· による 2,3 ジメチルブタンからの水素引き抜き反応では溶媒効果が観測されたが, 芳香族溶媒の置換基によってもたらされる π-コンプレックス形成の容易さとその撰択性の間に何の平衡関係も成立せずむしろ溶媒の極性と関係づけられることが示された報告もある²⁸⁾。

1968 年典型的な炭化水素ラジカルである エチルラジカル の反応性に溶媒効果が観測され

表3 種々の溶媒中でのアゾエタンの光分解 (65°)

媒 溶	C ₂ H ₄ /C ₄ H ₁₀
1. エチレングリコール	0.241
2. アセトニトリル	0.208
3. アニリン	0.195
4. 1プロパノール	0.181
5. 2プロパノール	0.178
6. 2-ブタノール	0.168
7. トルエン	0.167
8. m-キシレン	0.165
9. エチルベンゼン	0.156
10. リモネン	0.158
11. イソオクタン	0.144

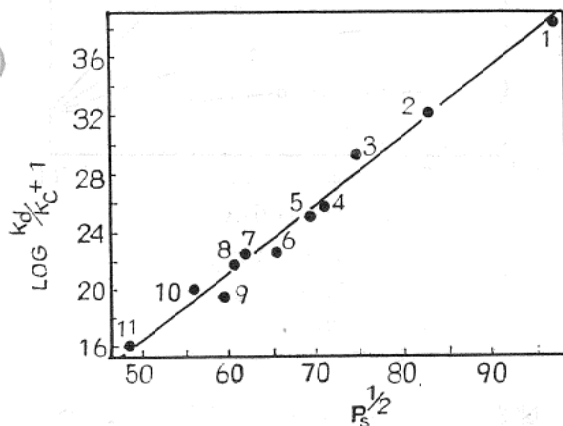


図1 溶媒の凝集エネルギー密度と相対反応性

た²⁹⁾。Stefani はアゾエタンの光分解で生じるエチルラジカルの再結合と不均化反応の割合が溶媒により異なることを報告した。(表3, 図1)

この反応速度比の対数が溶媒の凝集エネルギー密度の1/2乗に比例するという実験事実を見出した。その説明のため次の式を理論的に誘導した。

$$R_p \ln(k_s/k_t) = 2V(p_c^{1/2} - p_d^{1/2})p_s^{1/2} - V(p_c - p_d) \quad (2-2)$$

ここに k_s , k_t は溶液中およびガス中の速度定数, p_c , p_d は再結合および不均化を起そうとしている活性種の凝集エネルギー密度, p_s は溶媒の凝集エネルギー密度, V はエチルラジカルの分子容である。

エチルラジカルの溶媒和は Van der Waals

力を基にした凝集エネルギー密度と最も強い関係があり、溶媒の π -コンプレックス形成能との関連はなさそうである。これはエチルラジカルが他のラジカルよりより電氣的に中性であることを考慮すると当然であろう。

こうして最近ではラジカル反応の溶媒効果の例が数多く見いだされ、溶媒効果の存在は一般的現象になって来た。しかしこの溶媒効果を説明する十分な理論は未だ提出されていない。何れにしても低分子ラジカル反応でのこのように多くの溶媒効果の実例の出現は当然高分子合成関係者を刺激することになった。

3. ラジカル重合

Norrish らは³⁰⁾メタクリル酸メチルの色々な溶媒中でのラジカル重合を検討している際、ある Conversion に重合が進んだ際重合速度が急激に増加することを見出した。Schulz ら³¹⁾や Suess ら³²⁾は溶媒への移動反応という点から研究を行っていたが、メタクリル酸メチルに見られる特異現象を見出し、媒体の粘度が重合促進効果に重要な役割を演じるものであることを結論した。(Gell Effect) これを見事に実験的に示したのは Trommsdorf らの実験である^{33,34)}。Trommsdorf はメタクリル酸メチルの Bulk 重合、それより粘度の低い四塩化炭素中の重合およびモノマーより粘度の高い溶媒である Cellulose tripropionate 中の重合で加速効果の出現する Conversion を検討し、粘度の高い溶媒中で最低の Conversion で重合の加速現象を観測した。この説明として高粘度媒体中ではポリメタクリル酸メチル鎖の運動が制限されるために停止反応が遅くなるという考えを提示した。ソビエットの Medvedev らも³⁵⁾クロロプレンの塊状重合で同一の現象を見出しほぼ同一の結論に達していた。

Melville ら³⁶⁾は酢酸ビニルを用い色々な溶媒中での重合を検討し、溶媒である酢酸エチルや Bulk 重合では異常現象は現われないがポリマーの貧溶媒であるヘキサン中ではメタクリル酸メチルにみられるような加速現象の現われることを見出した。さらに彼らは回転セクターにより生長速度定数 (k_p) と停止速度定数 (k_t) を

表4 酢酸ビニル重合の速度定数 (25°C)

	Bulk	Normal Solution	Abnormal Solution
Overall rate	5.5×10^{-5}	5.0×10^{-6}	1.1×10^{-5}
Initiation rate	1.6×10^{-7}	6.0×10^{-8}	6.0×10^{-8}
k_p (l mol ⁻¹ sec ⁻¹)	6.7×10^2	7.0×10^2	6.8×10^2
k_t (l mol ⁻¹ sec ⁻¹)	2.5×10^9	2.6×10^9	5.0×10^8
τ (msec)	51	81	170

測定したところ 加速現象の現われる所で k_t が著しく減少することを示した。(表4)

一方 k_p はほとんど変化しない。これより貧溶媒中では高分子鎖の運動が制限され停止反応が著しく減少すると結論した。

其の後1950年代にもラジカル重合の溶媒依存性が検討されたがそれは主に生長ラジカルの連鎖移動反応の研究³⁷⁻⁴²⁾ および Trommsdorf 効果の究明に向けられた⁴³⁻⁴⁷⁾。特に後者の研究では色々な粘度の溶媒中で重合した際の重合系の粘度の影響が検討された。その際 k_t は粘度の増大と共に著しく減少するが k_p は大して変化しないか幾分減少することが再確認された⁴⁸⁾。従って生長ラジカルの溶媒効果はほとんど考慮される必要がなかった。

Russell の研究が報告されて以来 ラジカル重合の溶媒効果が特に芳香族溶媒を用いて検討されるようになった。Burnett らは⁴⁹⁾ ハロゲン置換ベンゼン中でのメタクリル酸メチルの重合で塊状重合に比べ重合速度が増加することを見出した。(図2) 酢酸ビニルが芳香族溶媒中では重合速度が著しく減少することと対照的である。Burnett らは⁵⁴⁾ 始めは開始反応速度の増加により説明したがそれだけで解決できない点もあり多くの研究者の研究課題として取り上げられた。

Olive らは⁵⁰⁻⁵³⁾ スチレンの重合(AIBN 50°C)で存在する溶媒効果を生長ラジカルと溶媒のコンプレックスにより説明しようとした。生長ラジカルはモノマーおよび溶媒とコンプレックスを形成しており前者のみが生長反応に進むと仮定した。したがってラジカル濃度は式(3.1)により表わされる。

$$[P\cdot] = [P\cdots M] + [P\cdots S] \quad (3.1)$$

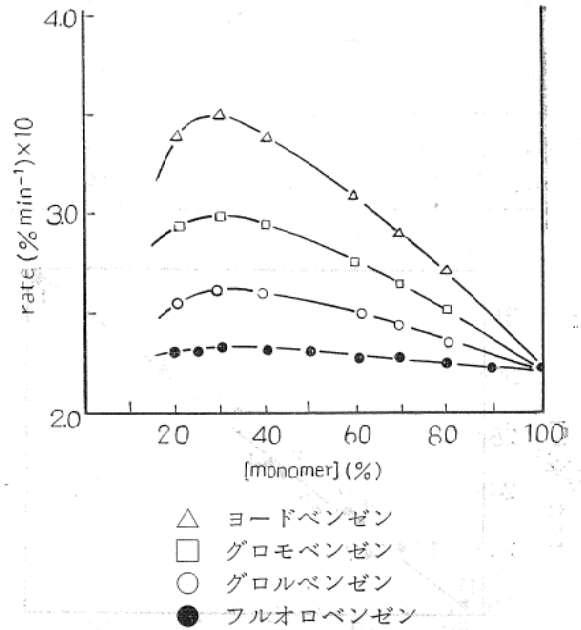


図2 種々のハロベンゼン中におけるモノマー濃度の重合速度に対する影響 (MMA, 60°C)

いま両者の相互作用の強さ(その寿命)を τ_M および τ_S とすると、それぞれの濃度は $\tau_M[M]$ および $\tau_S[S]$ となり、重合速度 R_p は式(3.2)となる。

$$R_p = k' [P\cdots M] = k' [P\cdot] \left(\frac{[M]}{[S]\tau_S/\tau_M + [M]} \right) \quad (3.2)$$

塊状重合では $R_p = k_p [P\cdot] [M]$ (ここには $[M]$ 、塊状モノマー濃度) である。従って溶液重合では $R_p = k_p [P\cdot] [M] \phi_p^*$ となる。ここに

$$\phi_p^* = \frac{[M]_0}{[S]\tau_S/\tau_M + [M]} \quad (3.3)$$

なるパラメーターは重合速度 (R_p) と粘度平均重合度がわかれば

$$\bar{P}_v = 2.86 (\phi_p^* k_p)^2 [M]^2 / k_t R_p - C \quad (3.4)$$

より算出される。従って(3.3)を書き換えると(3.5)式が誘導され、 $[M]_b/\phi_p^*[M]$ を $[S]/[M]$ により目盛ることにより直線

$$\frac{[M]_b}{\phi_p^*[M]} = 1 + \frac{\tau_s}{\tau_M} \frac{[S]}{[M]} = F\left(\frac{\tau_s}{\tau_M}\right) \quad (3.5)$$

が得られる。その勾配より τ_s/τ_M を決定した。(図3)

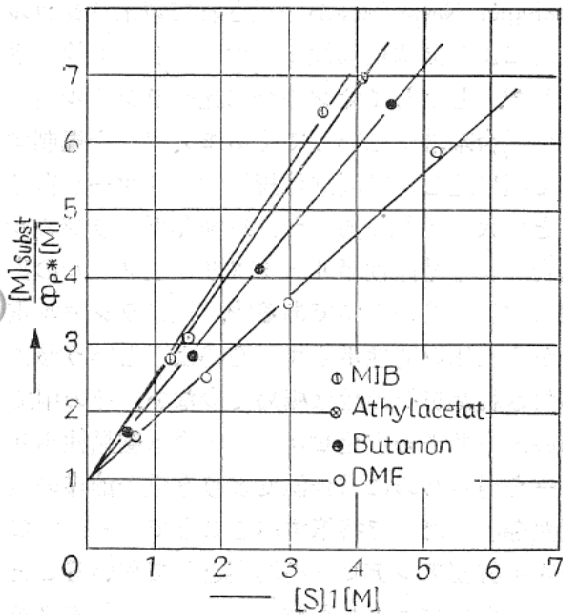


図3 種々の溶媒の τ_s/τ_M の決定

芳香族溶媒のみの比較から電子供与性の溶媒ほど τ_s/τ_M が大となり、生長ラジカルと溶媒の間に π -コンプレックス形成の可能性を示している。メタクリル酸メチルに対する置換ベンゼンの効果もこれにより説明出来そうである。しかし Olive らは全重合速度に注目したためこの方法で多くの研究者を説得するにいたらなかった。

Bamford らは⁵⁵⁾メタクリル酸メチルの重合

表5 種々の溶媒中のスチレンの重合(50°C)

溶 媒	τ_s/τ_M	$\Delta G_M - \Delta G_S(\text{cal})$
メ ジ チ レ ン	1.62	+310
エ チ ル ベ ン ゼ ン	1.28	160
ト ル エ ン	1.28	160
ベ ン ゼ ン	1.04	25
ス チ レ ン	1.00	—
ブ ロ ム ベ ン ゼ ン	0.93	- 47
ピ リ ジ ン	0.87	- 90
ジ メ ト キ シ エ タ ン	1.52	270
テ ト ラ ヒ ド ロ フ ラ ン	1.09	51
ア ニ ソ ー ル	0.97	- 20
ジ オ キ サ ン	0.87	- 90
酢 酸 エ チ ル	1.44	235
ク ロ ロ フ ォ ル ム	0.90	- 68

に対する種々の置換ベンゼンの作用を検討するため、回転セクターにより各素反応速度定数を求め、その値より k_p, k_t の溶媒依存性をしらべた。(表6) k_p, k_t 共に溶媒依存性があり特に k_t は系の粘度と逆比例の関係にあることを示した。

一方これらの溶媒ではモノマーと溶媒、ポリマーと溶媒の相互作用に大した変化がないことから溶媒による k_p の差は生長ラジカルと溶媒のコンプレックス形成の可能性を示唆しているとしている。しかし Bengough ら⁵⁶⁾は Bamford が溶媒による光増感重合を無視していることを指摘し、更に retarder としてベンゾキノンを添加した重合系を検討した。この際の重合速度は次式のようなになる。

$$R_p = k_p \frac{2k_i[AIBN]}{k_x[X]}$$

ここで[X]はベンゾキノンの濃度である。

表6 メタクリル酸メチルの重合の素反応速度定数に対する溶媒の影響

溶 媒	$10^4 R_p$ ($\text{mol l}^{-1} \text{sec}^{-1}$)	$10^{7.1}$ ($\text{mol l}^{-1} \text{sec}^{-1}$)	$10^{-2} k_p$ ($\text{mol}^{-1} \text{l sec}^{-1}$)	$10^{-7} k_t$ ($\text{mol}^{-1} \text{l sec}^{-1}$)
ベ ン ゼ ン	0.540	0.412	2.6	2.1
フ ル オ ロ ベ ン ゼ ン	0.566	0.419	2.7	2.1
ク ロ ル ベ ン ゼ ン	0.615	0.422	2.8	1.95
ア ニ ソ ー ル	0.647	0.413	2.85	1.75
ブ ロ モ ベ ン ゼ ン	0.727	0.428	3.1	1.7
ベ ソ ゴ ニ ト リ ル	0.785	0.434	3.3	1.7

R_p と $[AIBN]/[X]$ のプロットが色々な溶媒において同一直線上にくることを指摘し、生長ラジカルに溶媒効果は認められないことを主張した。

Bamford は⁵⁷⁾ Bengough の批判に反論した。ベンゼン中とハロベンゼン中で光重合と熱重合をおこないその重合速度の比が一致することより Bamford らの実験条件下では溶媒による光増感重合は考慮する必要がないことを示した。さらに Bengough らが指適した k_p/k_m は比を取っているものであり、溶媒効果を否定する条件にならないことを報告した。Bamford らの結果は Burnett ら^{58,59)} の研究により確認され、生長ラジカルの溶媒和の存在はほぼ間違いないものと考えられるようになった。

Fisher や Schulz^{60,61)} もメタクリル酸メチルの重合に対する溶媒の役割を検討している。彼等は大変綿密な注意の下に溶媒の粘度は広範に異なるがポリマーに対する相互作用は殆んど同じ17種の溶媒中で素反応速度定数を決定した。 k_p は溶媒の粘度変化に対しほとんど変化は認められないが k_t は粘度の逆数に比例することが示された。そして停止反応が拡散律速であることを確認した。この論文では Trommsdorf 効果の出ないような低 Conversion で速度定数を決定することに留意した点で数値の精度は従来の論文に比べ高いものと思はれる。

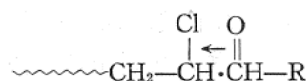
系の誘電率の重合速度に対する関連を検討しようとした試みもある。今井は⁶²⁾ 醋酸ビニルの色々な溶媒中の重合速度の差を誘電率の逆数とプロットしたが直線関係は得られていない。De schryor ら⁶³⁾ は誘電率を同じにした水—ジオキサン—エタノール系でメタクリル酸をラジカル重合させた場合、系内の水の量が増すと重合速度は大きくなるが他の誘電率をかえた場合には誘電率依存性は認められなかった。また DMSO—H₂O 系でアクリルアミドのラジカル重合速度は水の量と共に重合速度も重合度も増加した。これをラジカル生長末端に対する水の溶媒和によって停止が阻止されるためであると報告している。

最近もラジカル重合に対する溶媒効果を究明

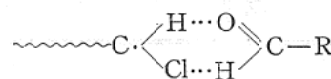
しようとする努力がなされている。本年の学会で山本ら⁶⁴⁾ 箕浦ら⁶⁵⁾ により報告された。又本稿には紙数の都合でふれなかったが SO₂ 中での重合では興味ある溶媒効果が検討されているようである。詳しくは松田らのレビューを参照されたい⁶⁶⁾。

4. 立体規則性重合に対する溶媒の影響

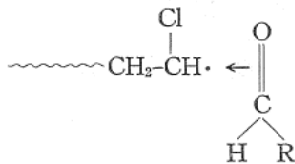
Ziegler Natta 触媒が発見されて以来ラジカル重合による立体規則性ポリマーの合成も検討された⁶⁶⁾。しかしイオン重合に比べラジカル重合では重合末端やはいってくるモノマーを規制する要素に乏しく結局立体規則性ポリマーを得ることは大変困難であった。1958年低温ラジカル重合による結晶性ポリメタクリル酸メチルの出現は数少ない例の1つである⁶⁷⁾。以後ラジカル重合から立体規則性ポリマーを得ようという努力がなされたがその数は極めて少ない。その中で Rosen ら^{68,69)} の塩化ビニルの重合は結晶性ポリマーを得るために重合温度よりも重合溶媒の重要性を示した点で特筆すべきことである。すなわち脂肪族アルデヒドを溶媒として用いることにより塩化ビニルから結晶性のシンジオタクチックポリマーが得られることを見出し、その作用を次のようなアルデヒドとポリマー末端ラジカルのコンプレックスによると考えた。



アルデヒドによる結晶性の増加は井本ら⁷⁰⁾ や Minsker ら⁷¹⁾ によって確められた。そして Minsker ら⁷²⁾ ソ連グループはアルデヒドと生長末端との間に次のような6員環コンプレックスが形成されながら進んでいると考えた。



これに対して井本らは次のような末端ラジカルとアルデヒドとのコンプレックスを考えている。この根拠は角、井本⁷³⁾ によるアルデヒドのみならず π -結合を持つ溶媒であれば結晶性を上げるのに有効であるという結論によるものである。



塩化ビニルの研究に刺激されて色々のモノマーで種々の溶媒のタクチシチーに対する溶媒の影響が検討された。特に NMR の発達はこの研究を助長した。メタクリル酸メチルに対し Bawn ら⁷⁴⁾はモノマーと使用される溶媒の間にコンプレックス形成は観測されるもののタクチシチーに対しては何の影響もないことを指適した。しかし渡辺ら⁷⁵⁾は溶媒依存性を観測しタクチシチーと溶媒の誘電率との関連を指適した。近年この研究が再び Elias ら^{76,77)}および山田ら^{78,9)}により試みられタクチシチーに対する溶媒の影響が確認された。そしてこの系に Isokinetic Relationship が成り立つことを明らかにした。さらに彼等は Bawn らの研究で溶媒依存性が観測されなかった理由として Bawn らの測定温度が Isokinetic Temperature ($74 \pm 35^\circ\text{C}$) 付近で測定されたためであると結論した。彼等はさらに多くのビニル化合物で次式の成立つのを認めた。

$$\Delta(\Delta H^{\ddagger}) = (\text{TIT})\Delta(\Delta S^{\ddagger}) + \Delta H_0$$

ここで TIT は Tactically Isokinetic Temperature で立体規則性の生ずる割合が溶媒に無関係になる温度である。

Schröder⁸⁰⁾はポリメタクリル酸のタクチシチーに対する溶媒の影響を研究した。エステルと異なりそのマイクロ構造は溶媒の影響を受け易い。キシレン中ではシンジオタクトポリマーが70%であったが THF のような極性溶媒中ではシクジオタクトポリマーの割合が増加した。(表7)

これを説明するためメタクリル酸の色々な塩 ($\text{Na}^+\text{K}^+\text{NH}_4^+\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$) の重合を比較し、最も溶媒和を受け易い $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ でシンジオタクチックの割合が増加することに着目し、メタクリル酸の溶媒依存性をモノマーと溶媒とのコンプレックスの形成が大きいほどシンジオタクチシチーが増加すると説明した。

表7 メタクリル酸の立体規則性重合に対する溶媒の影響 (60°C)

溶 媒	S 値	溶 媒	S 値
キシレン	70	水	78
クロロホルム	72	酢 酸	78
アセトニトリル	73	フォルムアミド	78
ニトロベンゼン	73	D M S O	83
n-ヘプタン	73	エタノール	87
ギ 酸	74	T H F	91
D M F	76	H M P A	92

ほぼ同じ頃野桜ら⁸¹⁾はビニルエステル類の立体規則性に対する溶媒の影響を検討した。この場合もトリフルオル酢酸ビニルおよびトリメチル酢酸ビニルの場合に TIT の存在を認めている。Elias ら⁸²⁾も最近ギ酸ビニル、トリフルオロ酢酸ビニル、トリメチル酢酸ビニルについて得られた立体規則性に対する溶媒の影響を検討し Isokinetic Relationship が成り立つことを確認している。

5. 共重合の溶媒効果

Alfrey, Price は共重合速度定数の整理に Q, e 論を提出し⁸³⁾さらにそれらの値はそれぞれ共鳴項と極性項に対応するという概念を導入した。 Q, e 論に従うと e は式 (4.1) で表わされる。

$$e = C / (rDRT)^{1/2}$$

ここで C は遷移状態で新しく C-C 結合が形成される際に置換基によって誘起される荷電、 r は遷移状態における荷電間の距離、 D は荷電間の有効誘電率である。それ故 Walling ら⁸⁴⁾はこの式が正しいならば、共重合体の組成は溶媒依存性がなければならないと考え、ベンゼン、アセトニトリルおよびメタノール中でスチレン

表8 スチレンと2,5ジメチルスチレンの共重合 (70°C)

溶 媒	D	r_1	r_2
メチルエチルケトン	21.4	0.28	2.2
シクロヘキサン	2.28	0.30	1.8
メチルアルコール	33.7	0.23	2.2
ジ オ キ サ ン	2.28	0.31	1.9

表9 共重合の溶媒効果 (スチレン (M₁)—メタクリル酸メチル (M₂))

溶 媒	r ₁	r ₂	Q ₂	e ₂
ベ ン ゼ ン	0.57±0.032	0.46±0.032	0.70	0.36
ベンゾニトリル	0.48±0.045	0.49±0.045	0.78	0.42
ベンジルアルコール	0.44±0.055	0.44±0.054	0.78	0.53
フ ェ ノ ール	0.35±0.02	0.35±0.024	0.90	0.65

とメタクリル酸メチルの重合を行なった。著しい誘電率の変化にもかかわらず r₁ および r₂ の変化はほとんど認められなかった。Hess もスチレンと2,5ジクロルスチレンの共重合に対し溶媒効果を認めることは出来なかった。(表8)

その後 Price⁸⁵⁾ や Walsh ら⁸⁶⁾ により共重合の溶媒効果の報告がなされたが得られた共重合体の組成に顕著な変化は認められなかった。それ以来ラジカル共重合において溶媒効果は存在しないというのが一般化していたが最近大津ら⁸⁷⁾はスチレンとメタクリル酸メチルの共重合で共重合体組成が溶媒により異なることを示した。大津らは C=O グループの分極によりメタクリル酸メチルと種々の溶媒との相互作用が存在すること⁸⁸⁾に着目し、色々な1置換ベンゼン(ベンゼン、クロルベンゼン、ベンジルアルコール、フェノール)中で共重合を行なった。その結果を表9に示す。

ここにメタクリル酸メチルの Q, e 値はスチレンの Q, e 値が溶媒により変化しないという仮定の下に計算されたものである。メタクリル酸の e 値は溶媒の極性と共に高くなっている。又 1/r₁ と E_T-value (Empirical value of proton donating ability) の間に直線関係が成り立つことに注目し、遷移状態でメタクリル酸メチルの $\text{>C}^{\oplus}\text{—O}^{\ominus}$ の構造が重要な役割を演じているものと考えた。これはモノマーそれ自身がイオン化を受けないモノマー同志の共重合で溶媒効果の観測された例である。その他 2-クロルエチルビニルエーテル—無水マレイン酸—アクリロニトリルおよび *o*-ジオキセン—無水マレイン酸—アクリロニトリルのラジカル3元共重合⁸⁹⁾、イタコン酸無水物とスチレンの共重合で溶媒による反応性のちがいが見いだされた⁹⁰⁾。

勿論メタクリル酸のようなイオン化を受け易

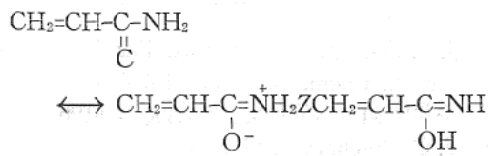
いモノマーのスチレンなどとの共重合では得られた共重合体の組成が溶媒に著しく影響されることは既にわかっていた。即ち Alfrey ら⁹¹⁾はメタクリル酸とジアミノエチルメタクリレート又はアクリロニトリルとの共重合を行ない、得られたポリマーの組成が用いた溶媒の pH に影響されることを見出した。これは系の pH によりメタクリル酸の解離が異なることによるものであり、メタクリル酸とメタクリレートイオンの反応性が異なるならば当然のことであろう。近年 Saini ら⁹²⁾はアクリルアミド、ジメチルアクリルアミドおよびメタクリルアミドのスチレンおよびメタクリル酸メチルとの共重合を種々の溶媒中で行ない、アクリルアミドやメタクリルアミドで溶媒効果の存在をみた。これに反しジメチルアクリルアミドでは溶媒効果は観測されなかった。(表10)

表10 アクリルアミド (AM), メタクリルアミド (DMAM) およびジメチルアクリルアミド (DMAM) の共重合

		ジオキサン	エタノール	
{	AM	r ₁	1.38±0.09	0.30±0.09
	St	r ₂	1.27±0.17	1.44±0.22
{	AM	r ₁	2.45±0.35	0.44±0.06
	MMA	r ₂	2.55±0.40	2.60±0.21
{	DMAM	r ₁	0.44±0.08	0.42±0.05
	St	r ₂	1.28±0.15	1.33±0.08
{	DMAM	r ₁	0.51±0.07	0.42±0.10
	MMA	r ₂	2.04±0.11	2.30±0.24
{	MAM	r ₁	1.29±0.08	0.54±0.08
	St	r ₂	1.46±0.09	1.44±0.15
{	MAM	r ₁	1.27±0.19	0.43±0.04
	MMA	r ₂	1.55±0.22	1.68±0.07

これを説明するため次のようなアミド基のエノール化平衡が溶媒により異なることを考えた。すなわちアクリルアミドやメタクリルアミ

ドでは次式のようなエノール型を取ることが可能である。



しかしジメチルアクリルアミドではこのエノール化をおこすようなアミドプロトンがないため溶媒効果はあらわれないと結論した。

この他メタクリル酸とアクリルアミド⁹³⁾、メタクリル酸とスチレン⁹⁷⁾、アクリルアミドとN-ビニルピロリドン⁹⁴⁾との共重合に溶媒効果の存在が示されているが何れも一方又は両方の成分モノマーに2つの型が考えられ二元共重合の溶媒効果として取扱うことに問題があるように思われる。類似の例としてメタクリル sulfon酸ナトリウムとアクリロニトリルの共重合があげられよう⁹⁵⁾。

6. まとめ

ラジカル反応・重合に対する溶媒効果の例は比較的新しくイオン反応・重合に比べその数も大変少ない。これはイオン反応重合に対する溶媒の影響がもっぱらクーロン力に基いているのに対しラジカル反応重合では Van der Waals 力かせいぜい電荷移動力に基いたより近距離力によっているためであろう。ラジカル反応ではこのようにエネルギー的に小さい影響を取扱うのであるから従来イオン反応で開発された方法でラジカル反応の溶媒効果を取り扱うかぎり不十分で、今後新しい方法の開発又は新しい技術の応用がなされねばならないと感じる。高感度の ESR や Fourier Transform NMR の広い利用が一助になるのではなかろうか。ラジカル反応・重合の溶媒効果に対しひとりよがりの点も多くまた内容的には不備な点が多いことと思うが読者の御叱正をいただきたい。

文 献

- 1) S. W. Benson, "The Foundations of Chemical Kinetics" P. 504 McGraw-Hill (1960)
- 2) E. A. Moelwyn-Hughes "The Kinetics of Reaction in Solution" P. 269 Oxford (1947)

- 3) 篠田耕三, "溶液と溶解度" 丸善 (1966)
- 4) 戸倉仁一郎, "溶媒和" 化学同人 (1972)
- 5) 妹尾 学, 新井 健, "有機化学反応における溶媒効果" 産業図書 (1970)
- 6) L. Reich, A. Schindler, "Polymerization by Organometallic Compounds" Interscience (1966)
- 7) G. A. Russell, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 2977 (1957)
- 8) E. S. Huyser, Advan. Free-Radical Chem., **1**, 77 (1965)
- 9) E. L. Patmore, R. J. Gritter, J. Org. Chem. **27**, 4196 (1962)
- 10) A. G. Harrison, P. Kebarle, F. P. Lossing, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 777 (1961)
- 11) C. H. Bamford, A. D. Jenkins, R. Johnstone, Proc. Roy. Soc. London **A241**, 364 (1957)
- 12) 天津隆行, 講座重合反応論第1巻 "ラジカル重合(1)", p. 92, 化学同人 (1971)
- 13) 山田 瑛・柳田正也・新野昭治・関村裕彦, 工化 **73**, 2352 (1970)
- 14) G. A. Russell, J. Amer. Chem. Soc., **80**, 4987 (1958)
- 15) H. C. Brown and J. D. Brady, J. Amer. Chem. Soc., **74**, 3570 (1952)
- 16) G. A. Russell, Tetrahedron, **8**, 101 (1960)
- 17) D. J. Hurley, R. W. Rosenthal, R. C. Williamson, J. Org. Chem. **30**, 4314 (1965)
- 18) B. Fell, Li Hoan Kung, Chem. Ber., **98**, 2871 (1965)
- 19) G. A. Russell, A. Ito, D. G. Hendry, J. Amer. Chem. Soc., **85**, 2976 (1963)
- 20) Ch. Walling, M. F. Magahi, J. Amer. Chem. Soc., **81**, 1485 (1959)
- 21) R. L. Poustma, R. L. Hinman, J. Amer. Chem. Soc., **86**, 3807 (1964)
- 22) R. L. Strong, J. Pérano, J. Amer. Chem. Soc., **83**, 2843 (1961)
- 23) S. J. Rand, R. L. Strong, J. Amer. Chem. Soc., **82**, 5 (1960)
- 24) R. L. Strong, S. J. Rand, A. J. Britt, J. Amer. Chem. Soc., **82**, 5053 (1960)
- 25) R. L. Strong, J. Phys. Chem., **66**, 2423 (1962)
- 26) J. Hradil, V. Chvalovsky, Collect. Czech. Chem. Commun. **33**, 2029 (1968)
- 27) M. M. Martin, G. J. Gleicher, J. Amer. Chem. Soc., **86**, 233 (1964)
- 28) Ch. Walling, P. J. Wagner, J. Amer. Chem. Soc., **86**, 3368 (1964)
- 29) A. P. Stefani, J. Amer. Chem. Soc., **90**, 1694 (1968)
- 30) R. G. Norrish, R. R. Smith, Nature, **150**, 336 (1942)
- 31) G. V. Schulz, E. Husman, Z. Phys. Chem. B, **43**, 385 (1939)

- 32) H. Suess, K. Pilch, H. Rudorfer, Z. Phys. Chem. A, **179**, 361 (1937)
- 33) E. Trommsdorff, Colloquium on high polymers, Freiburg Rep. no 363 (1944)
- 34) E. Trommsdorff, H. Kohle, P. Lagallg, Makromol. Chem. **1**, 169, 391 (1947)
- 35) S. S. Medvedev, O. M. Koritzikaya, E. N. Alekseeva. Zhur. Fiz. Khim., **17**, 391 (1943)
- 36) G. M. Burnett, H. W. Melville, Proc. Roy. Soc., **A189**, 494 (1947)
- 37) A. Conix, G. Smets, J. Polymer Sci., **10**, 525 (1953)
- 38) G. Burnett, L. Loan, Trans. Faraday Soc., **51**, 219 (1955)
- 39) A. D. Jenkins, J. Polymer Sci., **29**, 245 (1958)
- 40) A. D. Jenkins, Trans. Faraday Soc. **56**, 1885 (1958)
- 41) P. W. Allen, F. M. Merrett, J. Scanlan, Trans. Faraday Soc., **51**, 95 (1955)
- 42) C. H. Bamford, A. D. Jenkins, R. Jolmston, Trans. Faraday Soc., **59**, 530 (1963)
- 43) H. W. Melville, Z. Elektrochem. **60**, 276 (1956)
- 44) 藤井三郎, Bull. Chem. Soc. Japan, **27**, 238 (1954)
- 45) P. Hyden, H. W. Melville, J. Polymer Sci., **43**, 201 (1960)
- 46) G. M. Burnett, G. L. Duncan, Makromol. Chem. **51**, 154 (1962)
- 47) A. M. North, G. A. Reed, Trans. Faraday Soc., **57**, 859 (1961)
- 48) P. Hyden, H. W. Melville, J. Polymer Sci., **43**, 215 (1960)
- 49) D. B. Anderson, G. M. Burnett, A. C. Gowan, J. Polymer Sci. A-1 **1**, 1465 (1963)
- 50) G. Henrici-Olivé, S. Olivé, Makromol. Chem. **58**, 188 (1962)
- 51) G. Henrici-Olivé, S. Olivé, Makromol. Chem. **68**, 219 (1963)
- 52) G. Henrici-Olivé, S. Olivé, Z. Physik. Chem. Neue Folge **47**, 286 (1965)
- 53) G. Henrici-Olivé, S. Olivé, Z. Physik. Chem. Neue Folge **48**, 35, 51 (1966)
- 54) G. M. Burnett, W. S. Dailey, J. M. Pearson, Trans. Faraday Soc. **61**, 1216 (1965)
- 55) C. H. Bamford, S. Brumby, Makromol. Chem. **105**, 122 (1967)
- 56) W. I. Bengough, N. K. Henderson Chem. & Ind. 1969, 657
- 57) C. H. Bamford, S. Brumby, Chem. & Ind. 1969, 1020
- 58) G. M. Burnett, G. G. Cameron, B. M. Parker, Europ. Polym. J. **5**, 231 (1969)
- 59) G. M. Burnett, G. G. Cameron, M. M. Zafar, Europ. Polym. J. **6**, 823 (1970)
- 60) J. P. Fischer, G. Mücke, G. V. Schulz., Ber. Bunsenges. Physik. Chem. **73**, 154 (1969)
- 61) J. P. Fischer, G. V. Schulz, Ber. Bunsenges. Physik. Chem. **74**, 1077 (1970)
- 62) 今井清和 学位論文, 京都大学 (1961)
- 63) F. C. Deschryvor, G. Smets, J. Van Thielen J. Polymer Sci. **B6**, 547 (1968)
- 64) 山本忠弘, 浜口正明, 山本統平, 第21回高分子年次大会 25C11, 東京 (1972)
- 65) 松波秀明, 平井靖男, 箕浦有二, 第18回高分子研究発表会, 2.27, 神戸 (1972)
- 66) A. D. Ketley "The stereochemistry of macromolecules" Vol. 1 Dekker (1967)
- 67) T. G. Fox, B. S. Garrett, W. E. Goode, S. Gratch, J. F. Kincaid, A. Spell, J. D. Stroupe, J. Amer. Chem. Soc., **80** 1768 (1958)
- 68) I. Rosen, P. H. Burleigh, J. H. Gillespie, J. Polymer Sci. **54**, 31 (1961)
- 69) P. H. Burleigh, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 749 (1960)
- 70) M. Imoto, K. Takemoto, Y. Nakai, Makromol. Chem. **48**, 80 (1961)
- 71) K. S. Minsker, A. G. Kronman, B. F. Toplov, E. E. Rylov, N. Bort, Vysokomol. Soedin. **4**, 383 (1962)
- 72) G. A. Razuvaev, K. S. Minsker, Vysokomol. Soedin., **5** 1030 (1963)
- 73) M. Sumi, M. Imoto, Makromol. Chem. **50**, 161 (1961)
- 74) C. E. H. Bawn, W. H. Janes, A. M. North, Trans. Faraday Soc., **58**, 335 (1962)
- 75) 渡辺治昭, 園靖之助, 工化 **65**, 273 (1962)
- 76) H. G. Elias, P. Göldi, Makromol. Chem. **144**, 85 (1971)
- 77) P. Göldi, H. G. Elias. Makromol. Chem. 153, 81 (1972)
- 78) 山田 瑛, 柳田正也, 新野昭治, 関村裕彦, 工化 **73**, 2352 (1970)
- 79) 山田 瑛, 工化 **73**, 2265 (1970)
- 80) G. Schröder, Makromol. Chem. **97**, 232 (1966)
- 81) 野桜俊一, 魚井倫武, 村橋俊介, 第17回高分子討論会, 23A01 (1968) 松山
- 82) H. G. Elias, M. Riva, P. Göldi, Makromol. Chem. **145**, 163 (1971)
- 83) T. Alfrey, C. C. Price, J. Polymer Sci., **2**, 101 (1947)
- 84) F. M. Lewis, C. Walling, W. Cummings, E. Briggs, F. R. Mayo, J. Amer. Chem. Soc., **70**, 1519 (1948)
- 85) C. C. Price, J. Polymer Sci. **3**, 772 (1948)
- 86) C. C. Price, J. G. Wakh, J. Polymer Sci. **6**, 239 (1951)
- 87) T. Ito, T. Otsu, J. Macromol. Sci., **A-3**,

- 197 (1969)
- 88) T. Ito, T. Otsu, M. Imoto, J. Polymer Sci., A-1 **4**, 733 (1966)
- 89) 岩月章治, 辻 守彦, 山下雄也, 第15回高分子討論会要旨集 P.475 (1966) 大阪
- 90) J. Prougas, R. L. Guile, J. Polymer Sci. **55**, 297 (1961)
- 91) T. Alfrey, C. G. Overberger, S. H. Pinner, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 4221 (1953)
- 92) G. Saini, A. Leoni, S. Franco, Makromol. Chem. **144**, 235, **146**, 165, **147**, 213 (1971)
- 93) W. R. Carbanes, T. Yen-Chin Lin, C. Parkani, J. Polymer Sci. A-1, **9**, 2155 (1971)
- 94) A. M. Chattejee, C. M. Burns, Can. J. Chem. **49**, 3249 (1971)
- 95) 泉 善二, 北川日出次, 高分子化学 **26**, 153 (1969)
- 96) 松田 実, "Progress in Polgymer Sicence, Japan" **2**, 49 (1972)
- 97) A. F. Nikolaev, V. M. Gal'perin, Vysokomol. Soed. **9A**, 2469 (1967)

計測の目的は、その反応機構を明らかにすることである。

この反応機構は、反応速度論的考察から推定される。反応速度は、反応物の濃度と反応温度に依存する。反応速度定数は、アレニウス式に従って変化する。反応の活性化エネルギーは、約 100 kJ/mol である。反応は、一次反応であることが示唆される。

反応の進行に伴って、反応物の濃度は減少し、生成物の濃度は増加する。反応の平衡定数は、生成物の濃度の積と反応物の濃度の積の比である。反応の平衡位置は、反応温度に依存する。



反応機構の推定は、反応速度論的考察から行われる。

反応速度は、反応物の濃度と反応温度に依存する。反応速度定数は、アレニウス式に従って変化する。反応の活性化エネルギーは、約 100 kJ/mol である。反応は、一次反応であることが示唆される。反応の進行に伴って、反応物の濃度は減少し、生成物の濃度は増加する。反応の平衡定数は、生成物の濃度の積と反応物の濃度の積の比である。反応の平衡位置は、反応温度に依存する。

反応機構の推定は、反応速度論的考察から行われる。反応速度は、反応物の濃度と反応温度に依存する。反応速度定数は、アレニウス式に従って変化する。反応の活性化エネルギーは、約 100 kJ/mol である。反応は、一次反応であることが示唆される。反応の進行に伴って、反応物の濃度は減少し、生成物の濃度は増加する。反応の平衡定数は、生成物の濃度の積と反応物の濃度の積の比である。反応の平衡位置は、反応温度に依存する。