

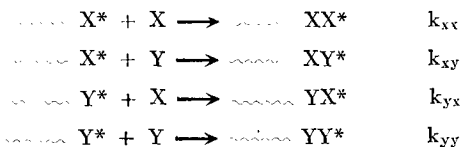
共重合理論の一擴張

岡 村、 誠 三

1) 先きに櫻田一郎教授は一般共重合理論として次の共重合速度式を提出された(高重合反應, 40頁, 1944年9月)

$$\frac{d[X]}{d[Y]} = \frac{[X]}{[Y]} \frac{\frac{k_{xx}}{k_{xy}}[X] + [Y]}{\frac{k_{yy}}{k_{yx}}[Y] + [X]} \dots\dots\dots (1)$$

此處に k_{xx} , k_{xy} , k_{yx} 及 k_{yy} は次の部分成長反應の速度恒數を示し,

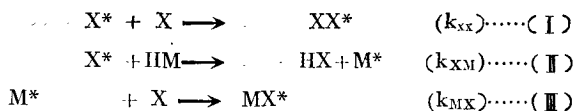


$[X]$ 及 $[Y]$ は夫々2量體の濃度を, また $\frac{d[X]}{dt}$ 及 $\frac{d[Y]}{dt}$ は夫々の單種の單量體の重合速度を表わす. 最近入手し得た文献に依ると Mayo 及び Lewis は次式を提出している. (J. Amer. Chem. Soc., 66 1594, 1944).

$$\frac{d[S]}{d[M]} = \frac{[S]}{[M]} \cdot \frac{\sigma[S] + [M]}{\mu[M] + [S]} \dots\dots\dots (2)$$

此處に $[S]$ 及 $[M]$ は(1)式の $[X]$ 及 $[Y]$ と同意義であり, また $\sigma = k_{xx}/k_{xy}$, $\mu = k_{yy}/k_{yx}$ であるから, (2)式は完全に(1)式に一致している.

2) さて, 我々は此處で, 上の考え方を連鎖重合の一部分反應である連鎖傳播反應 (chain transfer reaction) に應用し, 連鎖傳播を共重合の一種として上述の共重合理論を擴張した. 即ち, 連鎖傳播を考えに入れた場合の重合の成長反應は次式で表わされる.



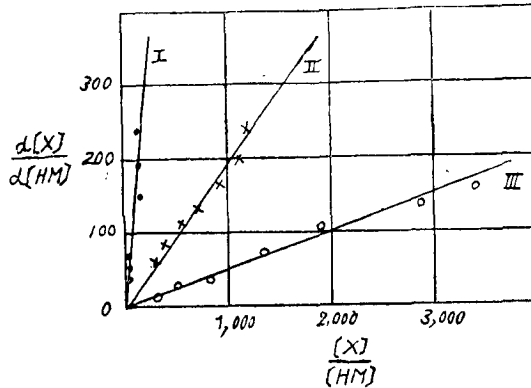
此處で (I) は正常重合成長反應 (速度恒數 k_{xx}) を, (II) は傳播試薬 (HM) に依る傳播反應 (k_{xM}) を, また (III) は II 式で生成した活性核 M^* の成長反應 (k_{MX}) を夫々示している.

一般重合速度式(1)を誘導した場合と全く同様にして (X) と (HM) との消費速度化を作ると次式が得られる.

$$\frac{d[X]}{d[HM]} = 1 + \frac{k_{xx}}{k_{xM}} \frac{[X]}{[HM]} \dots\dots\dots (3)$$

3) 最近の重合技術に於ける1つの進歩として重合速度を變えないで重合度を調節するために種々の傳播試薬が應用されつつある. 其處で(3)式の誘導に於て採つた考え方の適合性を調

べるために W. V. Smith (J. Amer. Chem. Soc., 68 2059, 1946) の實驗數値に就て計算し第1圖の結果を得た。



第 1 圖
メチルメタクリレート及スチレンの
重合に對するメルカプタン（傳播試
薬）の作用（Smith の實驗數値に就
き再計算）

曲線Ⅰ……n-Amylmercaptan
（メチルメタクリレート）
曲線Ⅱ……t-Butylmercaptan
（スチレン）
曲線Ⅲ……n-Amylmercaptan
（スチレン）

第1圖に示した實驗では横軸 $[X]/[HM]$ の數値が大きいので明瞭ではないが、大體、(3)式が満足される。有線の傾斜から正常成長反應と傳播反應との速度恒數比 k_{xx}/k_{xm} は第1表の通りである。

第1表正常成長反應と傳播反應との速度恒數比

	(3) 式の $\frac{k_{xm}}{k_{xx}}$	Smith の掲げた C.
n-Amylmercaptan (メチルメタクリレート)	0.80	0.80
t-Butylmercaptan (スチレン)	4.5	4.0
n-Amylmercaptan (スチレン)	18	20

第1表で Smith の掲げた C の値は次式に依つてゐる。

$$\frac{d \ln(X)}{d \ln(HM)} = \frac{1}{C} \quad \dots \dots \dots (4)$$

上式は連鎖傳播機構として(I)及(II)のみを考慮して誘導されたものであるが、第1表に示す様に數値は大體一致する。特に $k_{xm} < k_{xx}$ の場合には何れが妥當か判別出来ない。