The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	重水素化モノマーを用いる重合反応機構の研究
Author(s)	北山, 辰樹
Citation	大阪大学, 1982, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/1322
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

乙-2784 (工)

重水素化モノマーを用いる
重合反応機構の研究

1981

北　山　辰　樹

重水素化モノマーを用いる
重合反応機構の研究

1981

北山辰樹

目　次

序　論　1

第1章　メタクリル酸メチルおよびスチレンのラジカル重合　13

第2章　スチレンのカチオン重合　37

第3章　メタクリル酸メチルのブチルリチウムによるアニオン重合
〔I〕トルエン中の重合　59

第4章　メタクリル酸メチルのブチルリチウムによるアニオン重合
〔II〕テトラヒドロフラン中の重合　104

第5章　重水素化モノマーの共重合への応用　133

第1節　ラジカル共重合の交差生長における立体規則性　134

第2節　部分重水素化ポリメタクリル酸メチルを用いるNMR緩和機構の研究　149

序　論

高分解能核磁気共鳴吸収（NMR）スペクトル法が開発され、実用化されて以来、その応用技術は急速な発展を遂げ、今や有機化学の研究における日常的分析手段の一つとして欠かせぬものになった。高分子科学におけるNMRの活用領域も高分子の構造決定だけでなく、重合反応機構や高分子の動的挙動の解明など、合成の分野から物性研究にまで広がっている。また、近年パルス・フーリエ変換（FT）NMRの測定技術が大きく進歩し、感度が格段に向上した結果、水素（^{1}H）以外の低感度の核種の測定が容易になったほか、^{1}H NMRの測定においても、従来は観測できなかった微弱な信号も捉えることが可能になり、NMRの分析手段としての価値は益々高まってきた。

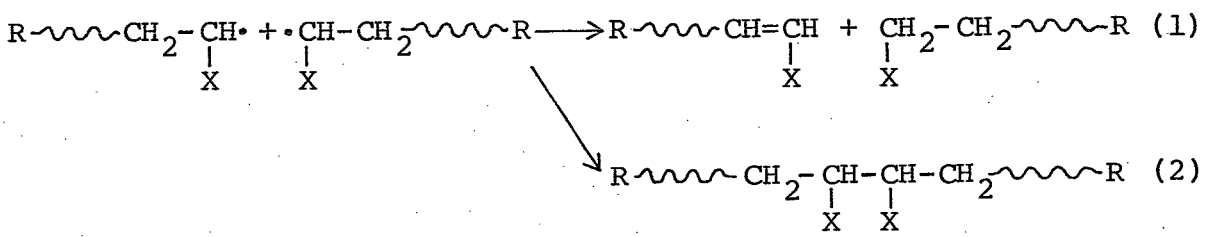
これまで行なわれてきた重合反応機構の研究の大部分は速度論的方法によるもの[1~3]で、いわば間接的なデータにもとづくものが多く、その中には未解決な問題を残しているものも少なくない。重合反応機構を研究するもう一つの有力な手段は、使用した開始剤あるいはその断片の行方を追跡する方法で、これは反応の解析が直接的なデータにもとづいて行なわれるので極めて有力な方法である。しかし、この方法では使用する開始剤の量が生成ポリマーの量に比べて極めてわずかであるために、その探索と正確な定量が困難である。その解決法としてこれまで主としてトリチウムや^{14}Cなどの放射性同位元素を用いた研究が行なわれてきたが、このような放射性同位元素を用いる研究は実験上の危険性を伴なうほか、ポリマーの取扱いや精製にも細心の注意を要する。

重水素化モノマーを重合させると、生成ポリマー中の^{1}Hとしてはポリマーに結合した開始剤、停止剤の断片、また場合によっては溶媒分子の断片の水素しか存在しない。従ってポリマーの^{1}H NMRスペクトルには、これらポリマー中の微量成分のみが観測され、FT-NMRを用いれば容易にそれを定量することが可能である。放射性同位元素を用いる方法では、^{14}Cやトリチウムがポリマーに結合していることを

前提としており、その存在状態や結合位置を知ることはできない。これに対して、NMRを分析手段とするこの方法では、結合している開始剤等の断片の吸収位置やそのNMR緩和時間の測定から、それらのポリマー中での存在状態および結合位置を推定することも可能である。

著者はこの方法をビニル化合物のラジカル重合、カチオン重合ならびにアニオン重合に適用し、これらの重合反応でこれまで未解決であったいくつかの問題を解決するとともに新しい知見を加えた。ビニル化合物としては、最も代表的なスチレンとメタクリル酸メチルを選んだ。また共重合の一方のモノマーに重水素化モノマーを用いることによって共重合体中のもう一方のモノマー単位についてのNMR情報のみを選択して取出して調べる方法を見出した。これは重水素化モノマーを利用するもう一つの新しい方法である。以下にこれらの研究の概要を述べる。

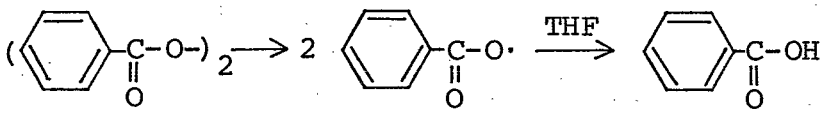
第1章では、ビニル重合のうちで最も一般的なラジカル重合反応について、古くから議論されてきた基礎的問題の一つである、停止反応における不均化(1)と再結合(2)について検討した。この問題は従来おもに^{14}Cラベル法[4]により研究されているが、メタクリル酸メチル(MMA)の重合について求められた停止反応中の不均化の割合は、60～85%と研究者によって異なる値が報告されている。



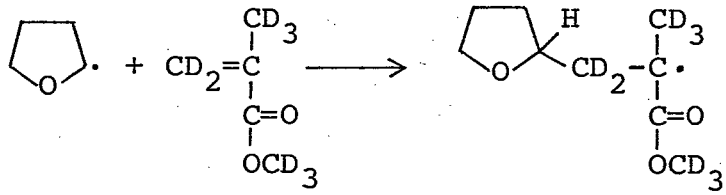
本研究では、全重水素化メタクリル酸メチル(MMA-d_8)を2,2'-アゾイソブチロニトリル(AIBN)を開始剤に用いて、トルエンおよびテトラヒドロフラン(THF)中で重合させ、生成ポリマーの^1H NMRスペクトルを調べた。スペクトルには溶媒の断片による吸収は認められず、連鎖移動は無視し得ることがわかった。ポリマー1分子中の

AIBN断片の数はいずれも1に近く、不均化による停止反応が優勢に起ったことを示しており、従来の結果と一致したが、不均化の割合はトルエン中の重合では64%、THF中では84%と差が認められ、停止反応に溶媒効果のあることがわかった。

一方、過酸化ベンゾイル(BPO)を開始剤としてTHF中でMMA-d_8を重合させると、末端にTHFの断片を持ったポリマーが得られた。このTHF断片は、連鎖移動反応でポリマー中に結合したものではなく、BPOから生成した一次ラジカルがTHFから水素を引抜いてTHFラジカルを生成し、これが重合を開始した結果生じたものであることがわかった。



(3)

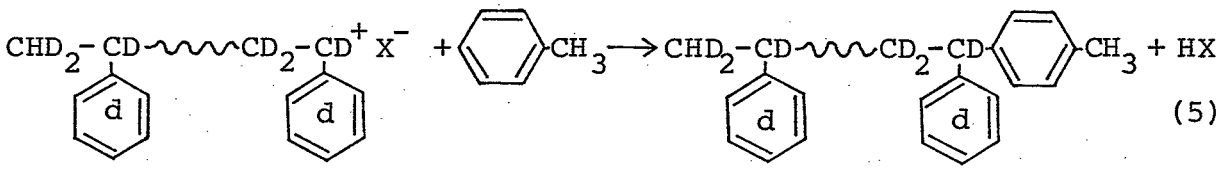


(4)

次に重水素化スチレン(St-d_8)をAIBNで重合させて得られたポリマーの^{1}H NMRスペクトルを検討し、ポリマー中のAIBN断片の吸収位置を確めた。この吸収がポリマーの吸収と重ならないことが明らかとなったので、St-d_8だけでなく通常のスチレンをも重合させて、生成ポリマー中のAIBN断片の数を求めた。その結果、従来100%再結合であるとされていたスチレンの重合における停止反応もそのうち約30%が不均化であることを見出した。

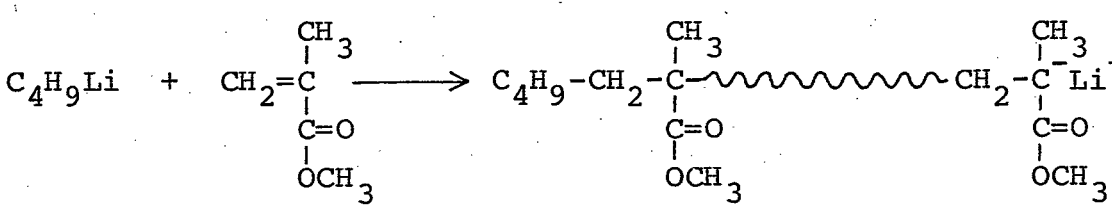
第2章では、スチレンのカチオン重合を取り上げた。カチオン重合反応では常に溶媒への連鎖移動が問題となる。特に芳香族溶媒中でのスチレンのカチオン重合では、生長カチオンの溶媒への親電子置換反応により、連鎖移動の起り易いことが、動力学的手法[5]あるいはポリマーの赤外スペクトル分析[6]により調べられている。しかし、前者の方法は間接的であり、後者は定量性を欠く点に問題がある。

ここでは St-d_8を種々のカチオン開始剤を用いてトルエンその他の溶媒中で重合させ、ポリマー末端に存在する溶媒分子の断片を^{1}HNMRで定量し、ポリマー1分子あたりの溶媒分子の断片数から溶媒への連鎖移動定数を求めた。これまでに得られている測定値はこの直接的な分析手段によって得られた値とほぼ一致しており、従来の動力学的研究の結果が妥当なものであったことが確められた。



(5)

第3章では、MMAのトルエン中、ブチルリチウム(BuLi)によるアニオン重合について述べる。MMAのBuLiによる重合は通常次のような反応式で書き表わされているが、実際にはこのように単純なものではなく、未解決の問題が数多く残されていた。[2-a)]



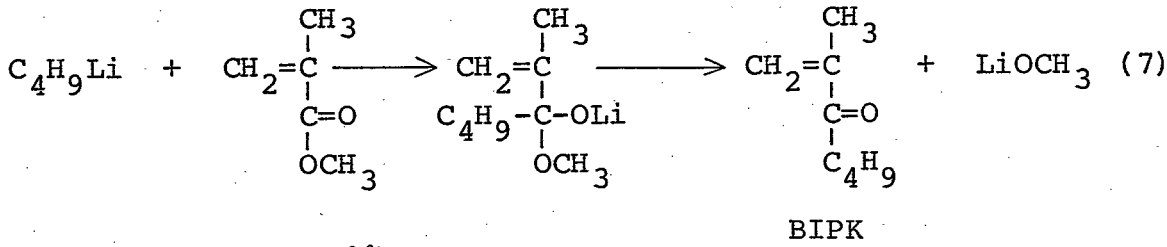
(6)

BuLiは反応の初期に消費されてしまうが、そのうち高分子量のポリマーの生成に役立つのはごく一部に過ぎない。大部分はMMAとの副反応や多量のオリゴマーの生成に費やされることが知られているが、副反応の内容やオリゴマー生成の原因は不明で、またBuLiの行方も完全には捉えられていない。[7)]

MMA-d_8をトルエン中−78°CでBuLiを開始剤に用いて重合させ、生成物をメタノール不溶のポリマーとメタノール可溶のオリゴマーに分離し、それらの^{1}H NMRスペクトルから各々の構造を調べた。

まず、オリゴマーについて述べる。オリゴマー1分子には末端メチン水素が0.7個、ブチル基が1.7個存在し、ブチル基のうち1個は開始末端のブチル基であり、残り0.7個のブチル基はブチルイソプロペニルケトン(BIPK)単位のブチルカルボニル基の形で鎖中

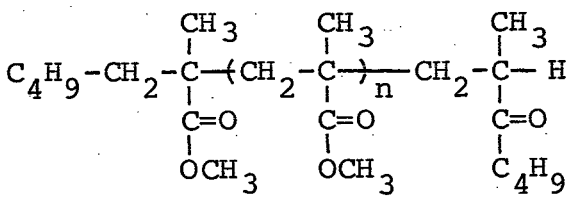
に結合していた。このことは、オリゴマーを解重合して回収したモノマー中にこのケトンが存在することからも確認した。(7)式の反応のようにBuLiがMMAのカルボニル基と反



(7)

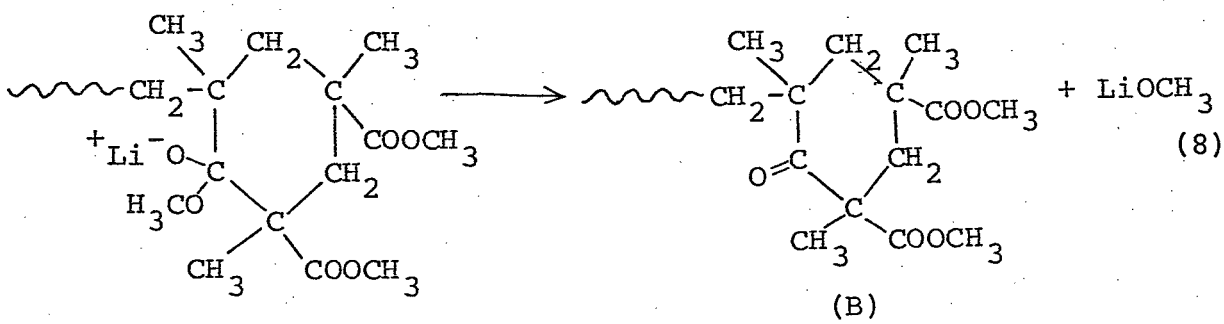
BIPK

応してBIPKが生成すること[8,9]はすでに知られていたことであるが、これが重合反応に関与してオリゴマー中に結合することはこれまで全く知られていなかった事実である。NMRスピン－格子緩和時間の測定および重合度ごとに分別したオリゴマーのマススペクトルの解析から、このBIPK単位はオリゴマー鎖の停止末端に存在していることが明らかになり、オリゴマーの70%は下記の構造を有することがわかった。



(A)

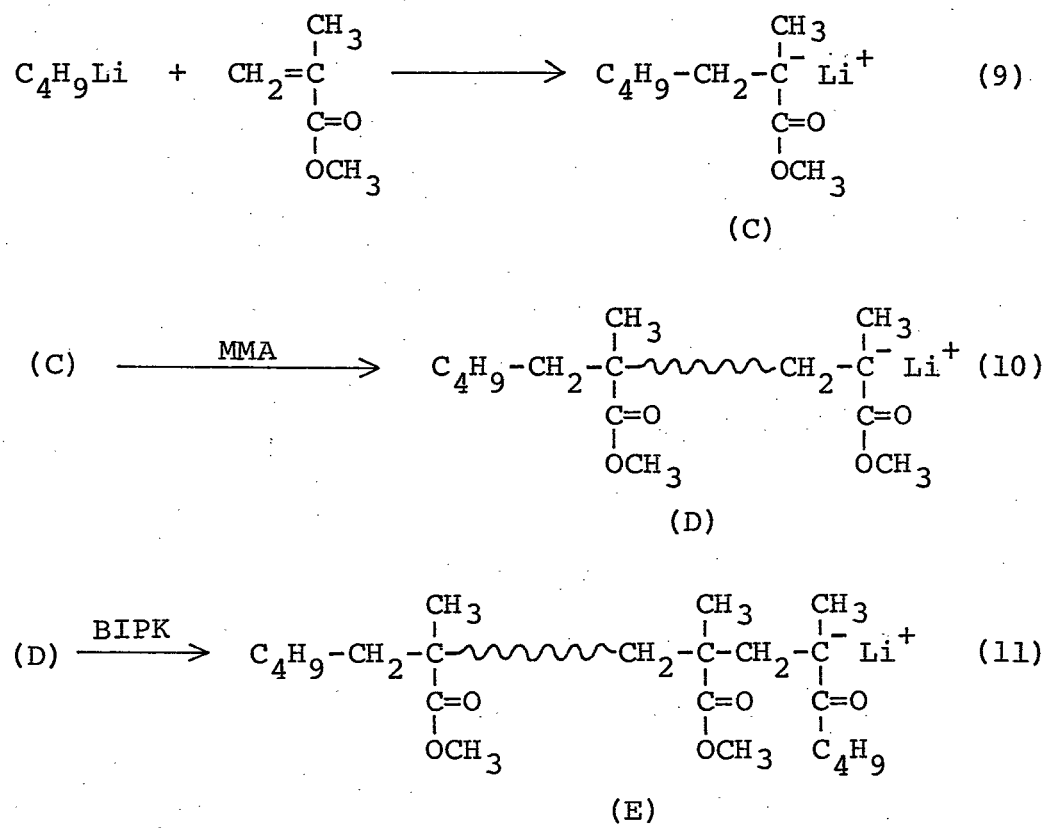
オリゴマー分子の残り30%は末端メチン水素を持たないものであり、これは従来よりオリゴマー生成の原因と考えられていた(8)式の分子内反応[10,11]により、環化停止して生成したものと推定される。



(8)

(B)

オリゴマー(A)は次の機構で生成する。すなわち、BuLiとMMAとの反応(9)で生成したMMAアニオン(C)はMMAを付加して生長反応が進行するが、BIPK



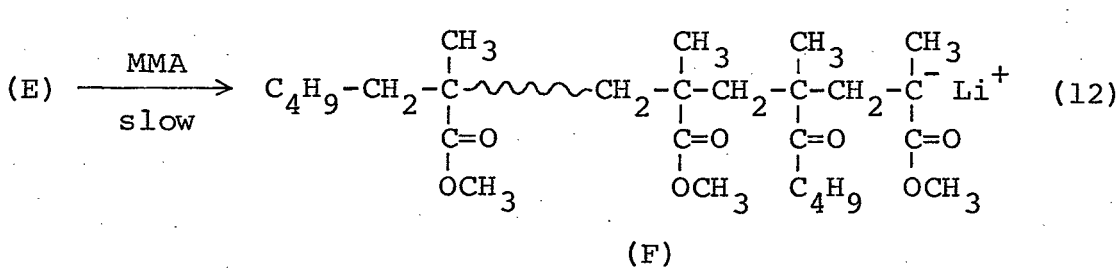
(9)

(10)

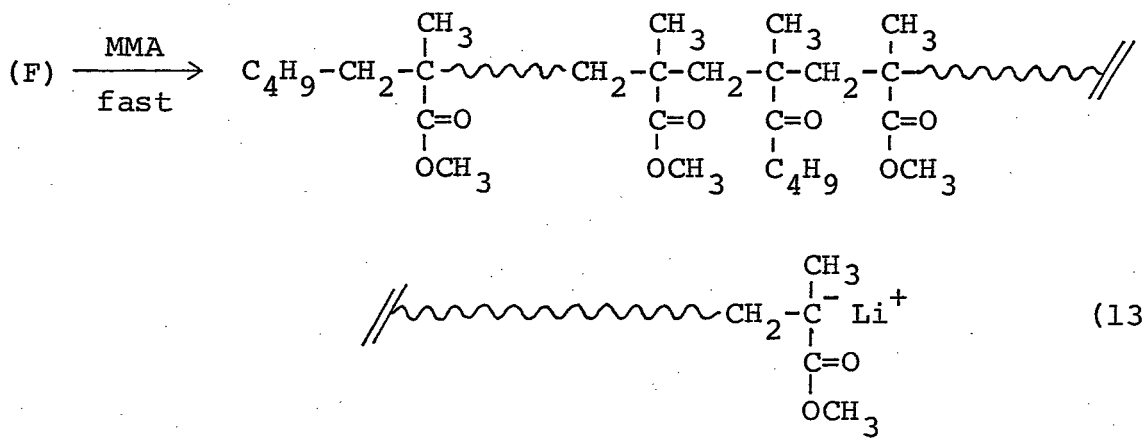
(11)

はアニオンに対する反応性がMMAより高いために、アニオン(D)に速やかに付加してオリゴマーアニオン(E)を生成する。このアニオン(E)はMMAのアニオンと比べて反応性が低いため、これに対するMMAの付加は極めて遅く、(E)の大部分はそれ以上生長せずに反応停止後、(A)の構造のオリゴマーとして回収される。

一方、ポリマーは1分子に2個のブチル基を含み、そのうち1つは開始末端のブチル基で、他の1つはBIPK単位に含まれるブチル基であった。また末端メチン水素は1個含まれていた。BIPKは重合初期に急速に消費されて、オリゴマーやポリマーの中に取り込まれ、その後の反応系中にはもはやモノマーとしては存在しなかった。このこととNMR緩和時間の測定から、ポリマー中のBIPK単位は開始末端の近傍に存在することがわかった。従って、ポリマーは(12)式のオリゴマーアニオン(E)がMMAを付加



(12)



(13)

して生じたもので、(E)のごく一部に一旦MMAが付加すると、その末端はアニオン(F)に変り、それ以後は急速にMMAを付加して生長反応が進行するものと考えられる。

この重合系では(7),(8)式の反応によってリチウムメトキシド($LiOCH_3$)が生成する。反応を停止した後、この$LiOCH_3$に由来するメタノールをガスクロマトグラフィーで定量したところ、使用したBuLiの50%に相当する値が得られた。この量は(7)式で生成したBIPKの量と(8)式で起る環化反応の量に一致し、この2つの反応を定量的に裏付ける結果を示した。

ポリマーおよびオリゴマー中に存在するブチル基は使用したBuLiの90%に達したが、なお残り10%の行方は不明であった。そこで重合反応を停止した後、反応液中の揮発性生成物を調べたところ、BuLiの約10%に相当するブタンが検出された。従来MMAのBuLiによる重合系でブタンが生成することは報告されていたが、その生成理由については明らかでなかった。次にこのブタンの生成原因を調べるために、MMAおよびMMA-d_8を重合させてそれぞれCH_3ODおよびCH_3OHで停止させ、生成したブタンをGC-MS法で分析した。その結果、前者からはブタン-d_1が、後者ではブタンが生成していることがわかった。従って、ブタンは重合反応中に生成したものではなく、系中に未反応で残存するBuLiが停止剤と反応して生成したものである。この結果、開始剤として使用したBuLiの行方は完全に明らかになった。

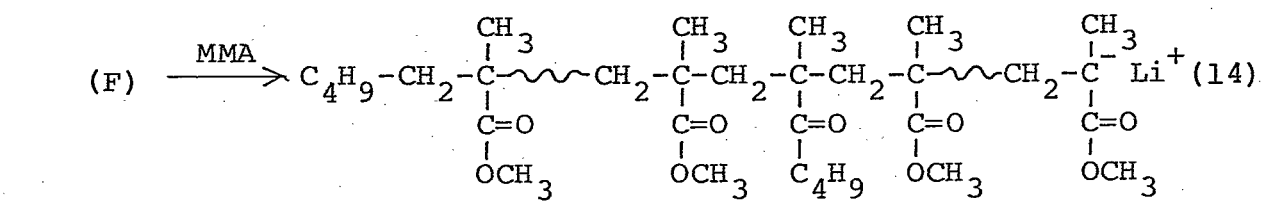
第4章では、極性溶媒であるTHF中でのMMAのBuLiによる重合反応に

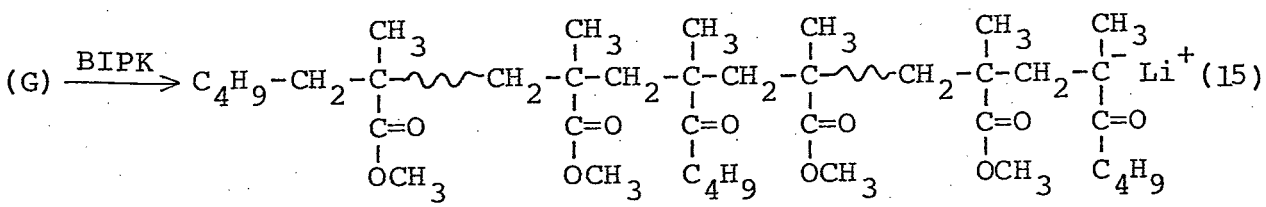
ついて検討を加えた。生成したオリゴマーの構造は、^{1}H NMR, 熱分解およびマススペクトルの解析より、トルエン中の重合反応で得られたオリゴマー(A)と同じものであり、末端が環化した(B)の構造のものは存在しなかった。

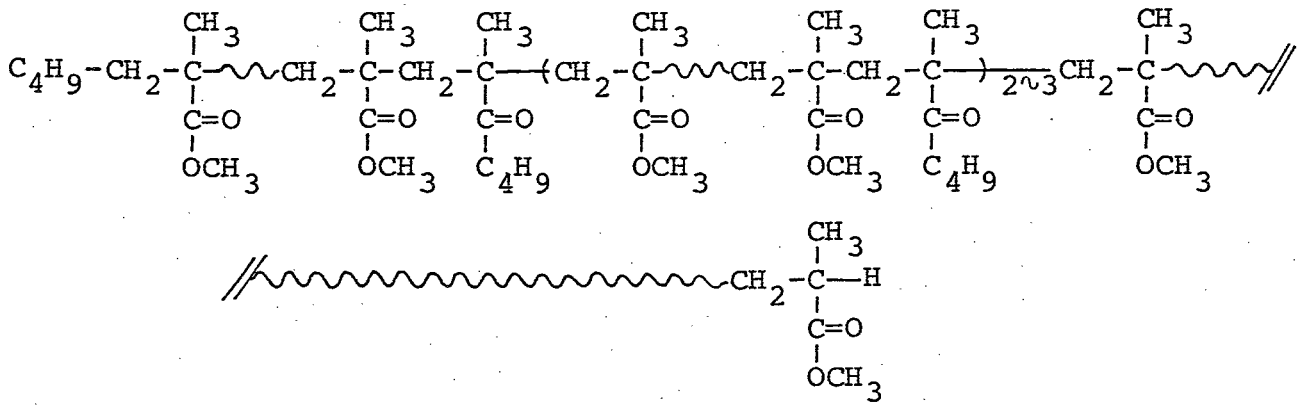
一方、ポリマーの^{1}H NMRは、1分子に平均3.4個のBIPK単位が含まれていることを示し、またポリマーを解重合して得られた生成物中のBIPKの量もNMRの結果とよく一致した。さらにNMRスペクトルの解析およびスピン-格子緩和時間の測定から、このBIPK単位はポリマー鎖の末端近傍のみならず、その内部にも存在していることがわかった。

重合反応混合物をガスクロマトグラフィーで分析したところ、トルエン中での重合反応とは異なり、重合初期にはかなりの量のBIPKが未反応のまま残存していて、約3時間を経てようやく消滅することがわかった。またポリマーの生成速度は、最初の間はトルエン中で重合を行なった場合よりもはるかに遅く、約3時間後になって急速に重合が進行した。

これらのことから、THF中の重合反応は次のような機構で進行すると考えられる。THF中では(8)式の反応によるBIPKの生成量が多く、これが(11)式の生長鎖アニオン(D)付加してアニオン(E)が生成したのちに、たとえこれにMMAが付加して新たな生長が開始されてアニオン(F)が生成しても、この時点でなお残存するBIPKの攻撃を受け、再び反応性の低いBIPKアニオン(H)に変る。このため初期の重合速度は非常に遅くなり、BIPKが完全に消費されてはじめて、MMAアニオンによる急速な重合が進行する。このようにして、その先端付近にBIPK単位を繰返し取込んだポリマー(I)が生成するものと考えられる。





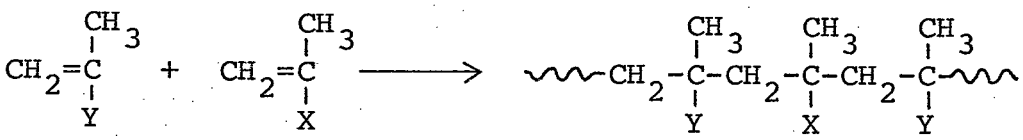


(I)

これまで BuLi による MMA の THF 中での重合については研究報告が意外に少なく、その重合機構はほとんど明らかにされていなかった。これらの結果は、この重合系においても BIPK がその特徴的な重合反応の進行の鍵になっていることを示すものである。

第5章では、共重合の一方のモノマーに重水素化モノマーを用いるその新しい利用面について述べる。

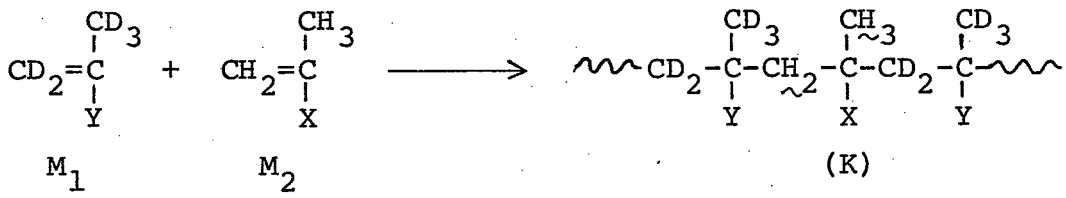
まず、第1節では共重合における2種のモノマー、M_1, M_2 間の付加段階における立体規制について検討した。共重合では生長段階における ～M_1・末端への M_2 モノマーの付加と ～M_2・末端への M_1 の付加の間に差違が存在するはずである。しかし、出来上がったポリマー(J)を見る限り、M_1-M_2 結合と M_2-M_1 結合を区別することができないため、従来共重合体の M_1-M_2 間および M_2-M_1 間の立体規則性は等しいものと見做して取扱われてきた。



(16)

(J)

いま一方のモノマー、M_1 に重水素化モノマーを用いて共重合を行なうと、生成するポリマー(K)の ^1H NMR スペクトルには M_2 モノマーに由来する吸収のみが観測されることになる。従って、そのメチレン水素の吸収から M_1-M_2 間の立体規則性を求めることができ、一方メチル水素の吸収からは M_1-M_2 および M_2-M_1 間の立体規則性が関係



(17)

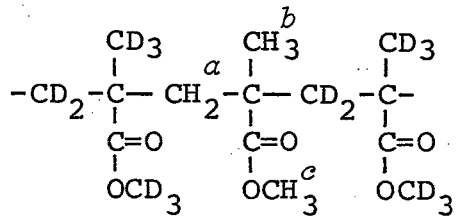
したトリアドの立体規則性がわかるので、これらの値からそれぞれの立体規則性を区別して求めることが可能になる。

MMA-d_8 (M_1) とメタクリル酸トリフェニルメチル (M_2) のラジカル共重合を行なって、上述の方法によって得られた共重合体の立体規則性を求めた。いま M_i-M_j 間の付加がイソタクトに起こる確率を σ_{ij} とし、共重合体について得られた測定値を解析した結果、この共重合反応では $\sigma_{12}=0.10$, $\sigma_{21}=0.67$ となった。それぞれのモノマーの単独重合の結果を考え合せると、この結果は ～M_1・末端には M_1, M_2 ともシンジオタクトに付加しやすく、～M_2・末端には M_1, M_2 ともにイソタクトに付加し易いことを示すもので、従来の M_1-M_2 間と M_2-M_1 間の結合を同等視して行なわれている測定値は単に両者の平均値を示すもので、必しも正確な立体規則性を反映するものでないことが明らかとなった。特にメタクリル酸トリフェニルメチルラジカル (M_2・) には、エステル基のかさ高いこのモノマーだけでなく、MMA さえもイソタクトに付加するという事実は、この ～M_2・末端の剛いコンホメーションを示唆するものである。

第2節では、NMR 緩和現象の解明に重水素化モノマーの共重合体を応用した研究の成果について述べる。

ポリマーの NMR スピン-格子緩和時間 (T_1) は、観測核の運動の速さを反映し、溶液中のポリマー鎖の局所的な運動性を調べる有力な手段の一つである。[12] しかし、水素 (^1H) の T_1 は運動の速さの他に、NMR 緩和を引き起すまわりの水素との距離の違いによる影響も無視できないために、その測定値を一義的に解釈することができず、ポリマー鎖の運動の速さの目安としては、これまであまり利用されることがなかった。

本研究では、全重水素化 MMA を少量の MMA あるいは部分重水素化 MMA と共重合させて、次に示す構造式中の a, b, c の水素を順次重水素で置換したポリマーを合成し、a, b あるいは c の水素による緩和への影響を除くことによって、緩和の成



(L)

分を分離して求めることに成功した。

例えば、主鎖メチレン水素の緩和速度 $(T_1)^{-1}_{CH_2}$ は(19)式のように各緩和成分の和

$$(T_1)^{-1}_{CH_2} = T^{-1}_{CH_2} + T^{-1}_{CH_2-CH_3} + T^{-1}_{CH_2-OCH_3} + T^{-1}_{CH_2-other} \qquad (18)$$

で表わすことができる。ここで右辺の各項はそれぞれ、

T_{CH_2} ：同一メチレン基内の水素による緩和

$T_{CH_2-CH_3}$：隣りのメチル水素による緩和

$T_{CH_2-OCH_3}$：隣りのメトキシ水素による緩和

$T_{CH_2-other}$：その他のより遠くの水素による緩和

を意味する。α-メチル水素およびメトキシ水素の緩和速度も同様に各成分の和で表わすことが可能で、そのうち $T^{-1}_{CH_2}$, $T^{-1}_{CH_3}$, $T^{-1}_{OCH_3}$ は、コンホメーションに依らず、互いの水素間の距離が一定であるために、運動の速さの目安すとなる相関時間に結び付けうる値である。

各共重合体の ^1H の T_1 の測定値からこの方法で求めた相関時間は、ポリメタクリル酸メチルの ^{13}C の T_1 から算出した値とよく一致し、この方法がポリマーのセグメント運動の速さを知るうえで有効なものであることが確められた。またその他の項、例えば $T^{-1}_{CH_2-CH_3}$, $T^{-1}_{CH_3-OCH_3}$ などはそれぞれメチレン基とメチル基およびメチル基とメトキシ基との相対的な動きの速さを反映するもので、本方法は ^{13}C の T_1 からは得ることのできないこのような新しいNMR緩和情報をも与えるものである。

序論引用文献

1) C. H. Bamford, W. G. Barb, A. D. Jenkins, P. F. Onyon, "The Kinetics of Vinyl Polymerization by Radical Mechanisms", Butterworths Scientific Publications, London(1958)

2) a. S. Bywater, Adv. Polym. Sci., 4, 66(1965)
   b. 鶴田禎二,「アニオン重合」,化学同人 (1972)

3) P. H. Plesch, ed., "The Chemistry of Cationic Polymerization", Pergamon Press Ltd.(1963)

4) J. C. Bevingtom, H. W. Melville, J. Polym. Sci., 12, 449(1952)

5) 東村敏延, 岡村誠三, 高化, 13, 397(1956), 15, 702(1958), 16, 441(1959)

6) C, G. Overberger, M. C. Newton, J. Am. Chem. Soc., 82, 3622 (1960)

7) B. J. Cottam, D. M. Wiles, S. Bywter, Can. J. Chem., 41, 1905 (1963)

8) D. M. Wiles, S. Bywater, Trans. Faraday Soc., 47, 75(1960)

9) N. Kawabata, T. Tsuruta, Makromol. Chem., 86, 231(1965)

10) D. L. Glusker, I. Lysloff, E. Stiles, J. Polym. Sci., 49, 297 (1961)

11) D. L. Glusker, E. Stiles, B. Yoncoskie, J. Polym. Sci., 49, 315(1961)

12) a. D. Doddrell, V. Glushko, A. Allerhand, J. Chem. Phys., 56, 3638(1972)
    b. J. Schaefer, D. F. S. Natisch, Macromolecules, 5, 416(1972)

第1章　メタクリル酸メチルおよびスチレンのラジカル重合

1.1 緒言

ラジカル重合は重合反応のうちでも特に古くから研究の行なわれてきた分野であり、工業的に製造されているビニルポリマーの大半はこの重合法によるもので、現在でも高分子化学における重要な研究対象である。

ラジカル重合における停止反応が不均化で起るか、再結合で起るかは古くからの基礎的問題の一つであり、従来より放射性炭素(^{14}C)ラベル法、を用いる開始剤断片の定量による方法[1,2]、官能基を有する開始剤を用いる方法[3]やゲル化法[4]等の手法によって調べられてきたが、やはりポリマーの末端基を直接定量する方法が最も単純でかつ正確であり、信頼性が高いといえる。^{14}Cラベル法は感度が高いという利点があり、高分子のポリマー中の末端基のような微量成分を捉えるのに適した方法であるが、検出された^{14}Cがポリマー末端に結合したものだけであるかどうかを直接決めることはできず、また実験的にも危険を伴なうといった欠点がある。

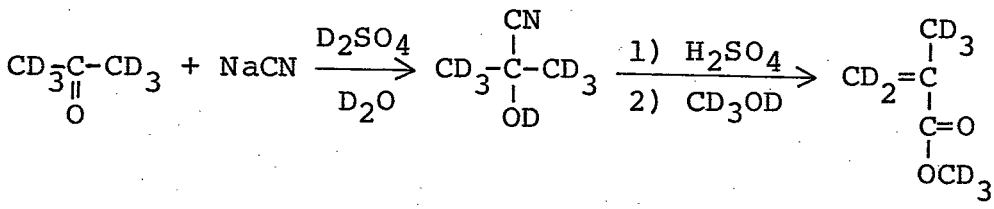
本研究では、重水素化メタクリル酸メチルおよび重水素化スチレンを水素を有する通常の開始剤を用いて重合させ、生成ポリマー中に結合した開始剤断片の量を^1H NMRスペクトルにより定量し、停止反応における不均化と再結合の割合を求めた。メタクリル酸メチルの2,2'-アゾイソブチロニトリルによる重合では、従来の方法による結果と同様、不均化停止が優勢に起こることが明らかになり、本方法の有効性を確かめることができた。また、テトラヒドロフラン中過酸化ベンゾイルを開始剤とする重合では、テトラヒドロフランを末端に持つポリマーが得られることを見出し、この重合系の開始機構についての新しい知見を得ることができた。一方、2,2'-アゾイソブチロニトリルによる重合で生成するポリスチレンの^1H NMRスペクトルでは、開始剤断片の吸収がポリマーの吸収から分離して観測できることがわかったので、通常のスチレンのポリマーについても末端基を分析

する方法を確立することができ、従来100%再結合停止であるとされていたこの重合系においてもかなり不均化停止が起っていることがわかった。

1.2. 実 験

1.2.1 試剤

重水素化メタクリル酸メチル(MMA-d_8)は、アセトン-d_6から合成したアセトンシアノヒドリン-d_7を硫酸中でメタノール-d_4と反応させて合成した。[5] 反応



操作は以下のとおりである。

90%シアン化ナトリウム 36.41g を重水 91.44g に溶かし、これをアセトン-d_6 43.48g と混合し、氷冷下に撹拌した。98%硫酸-d_2 62.60g を重水 97.75g で希釈して 40%硫酸-d_2 とし、これを先の混合物に滴下した。滴下終了後さらに1時間撹拌を続けた。油層を分離し、水層をエーテル抽出して油層と合せ、硫酸マグネシウムで乾燥した。エーテルを溜去後、減圧蒸溜によってアセトンシアノヒドリン-d_7 53.99g を得た。 収率 86.4% ; bp. 57.2 ~ 59.2 °C / 7 mmHg.

上記の反応で得たアセトンシアノヒドリン-d_7 53.65g を 60 °C に保った硫酸 66.77g に徐々に滴下し、重合禁止剤として銅粉 2.0g と塩化第一銅 0.6g を加え、140 °C で1時間加熱を続けた。反応混合物を 100 °C まで放冷した後メタノール-d_4 34.97g を滴下し、さらに20時間加熱還流を続けた。次に水 67.4g を加えて1時間撹拌し、有機層を分離してこれをモレキュラーシーブ 4A で乾燥した。生成物をステンレス製ヘリパック充填カラム(高さ 30 cm)を用いて精溜し、純度 99.97%以上の溜分 23.50g (収率 34.7%)を得た。なおこのうち 18.87g は純度 99.99%で、本実験ではこの溜分のものを使用した。

bp. 99.5 ~ 101 °C.

NMR 同軸二重試料管法[6]により求めた MMA-d_8 の同位体純度は 99.7

%であった。

得られたMMA-d_8は水素化カルシウム（CaH_2）上で撹拌して微量の水分を除き、さらにCaH_2上に真空蒸溜し、重合に用いる直前に再度真空蒸溜して使用した。

メタクリル酸メチル（MMA）は、市販品を常法により精製した後、CaH_2上で撹拌し、これをCaH_2上に真空蒸溜してそのまま窒素下 −20℃に保存したものを使用直前に真空蒸溜して用いた。

重水素化スチレン（Aldrich製）およびスチレンは、5%水酸化ナトリウム水溶液で洗浄して重合禁止剤を除去したのち、塩化カルシウムで乾燥したものをCaH_2上で撹拌し、真空下にCaH_2上に蒸溜して保存し、重合反応に使用する直前に再度真空蒸溜して用いた。NMR二重試料管法により決定した重水素化スチレンの同位体純度は フェニル基 97.7%，ビニルメチレン基 98.8%，ビニルメチン基 98.7%であった（公称 98%以上）。

トルエンは常法により精製後、金属ナトリウムで乾燥したものにブチルリチウムを加えてさらに脱水し、使用直前に真空蒸溜して用いた。

テトラヒドロフラン（THF）は CaH_2上で加熱還流させた後、水素化リチウムアルミニウム（$LiAlH_4$）上に蒸溜し、これを再度還流後 $LiAlH_4$上に蒸溜して保存し、使用直前に真空蒸溜して用いた。

2,2′-アゾイソブチロニトリル（AIBN）および過酸化ベンゾイル（BPO）は、市販品をそのまま使用した。

1.2.2 重合

重合反応は乾燥窒素雰囲気下、ガラス製重合管中で行なった。まず、重合管を真空ラインに取り付け、脱気しつつガスバーナーの炎で熱した後、放冷し管内を乾燥窒素で満した。これに所定量の開始剤を加え、重合管を再び脱気し窒素で置換する操作を三回繰返したあと、三方コックを取り付け、窒素気流下に溶媒を加えて開始剤を溶解せしめ、0℃に冷却して所定量のモノマー

注射器を用いて計り入れ、重合管を熔封した。これを60°Cの恒温水槽に浸して重合を開始し、所定時間後0°Cに冷却し少量のメタノールを加え、反応混合物を多量のメタノール中に注ぎ入れ、ポリマーを沈澱させた。一夜放置後、ポリマーを沪別し、メタノールで洗浄したあと50~60°Cで減圧乾燥した。沪液と洗液を合せて減圧下に濃縮し、残渣をベンゼンに溶解させ、少量の不溶分を沪別したあと、ベンゼン溶液より凍結乾燥してオリゴマーを回収した。

1.2.3 測定

^1H NMRスペクトルは、試料のニトロベンゼン-d_5溶液について110°Cで、JNM-FX100型FT NMR装置(JEOL)を用いて100MHzで測定した。

得られたスペクトル中の各ピークの水素濃度は以下の方法で求めた。まず溶媒に用いるニトロベンゼン-d_5中の残存水素の濃度をNMR二重試料管法で求める。例えばFigure 1.1のスペクトルの測定に用いたニトロベンゼン-d_5の残存水素濃度は0.243g水素/lであった。この水素のスピン-格子緩和時間(T_1)は約60秒であったので、まずパルス幅6 μsec(45°パルスに相当)、パルス繰返し時間120秒の条件で100~200回の積算を行ない、溶媒の吸収が飽和していないスペクトルを得て、試料中の比較的強い吸収の水素濃度を溶媒の吸収強度の比較から決定した。試料中の吸収のT_1はいずれも5秒前後あるいはそれより短い値であったので、パルス幅6 μs、パルス繰返し時間10秒で積算回数を多くしS/Nの高いスペクトルを得た。吸収強度の小さいピークの水素濃度は、このスペクトルから先に水素濃度を決定した強い吸収との強度の比較から求めた。

NMRスピン-格子緩和時間は、反転回復法[7]で測定した。

数平均分子量は、日立117型分子量測定装置を用い、蒸気圧浸透法(VPO)で、トルエンを溶媒として60.0°Cで測定した。

ポリスチレンの分子量測定には、GPCクロマトグラフィーを併用した。GPCクロマトグラムは、FLC-A10型高速液体クロマトグラフ(日本分光)にShodex.

A 80MおよびA 802 GPCカラム(昭和電工)を付し、THFを溶媒として室温で測定した。検知器にはUV-254Ⅱ型クロマトグラフ用紫外光度計(日本分光)を使用した。分子量の較正には標準ポリスチレン(東洋曹達)を用いた。

1.3 結果

1.3.1 AIBNによるMMA-d_8の重合

MMA-d_8をトルエンおよびTHFを溶媒とし、60℃でAIBNを開始剤に用いて重合させた。重合結果をTable 1.1に示す。生成物のほとんどはメタノール不溶のポリマーであるが、メタノール可溶のオリゴマーも少量生成した。

Figure 1.1にはトルエン中の重合で得られたポリマーおよびオリゴマーの^{1}H NMRスペクトルを示した。なお、THF中の重合反応で得られたポリマーおよびオリゴマーもそれぞれほぼこれらと同様のスペクトルを与えた。Figure 1.1(A)のポリマーのスペクトルにみられるX印を付した吸収は、モノマー単位中に残存する水素によるものである。1.23および1.31 ppmの吸収は図中にも示したようにAIBNの断片，1-シアノ-1-メチルエチル基の2つのメチル基水素によるもので、この2つが非等価になるのは、隣りのモノマー単位の不斉炭素の影響である。この

Table 1.1 Polymerization of MMA-d_8 with AIBN in toluene and in THF at 60°C for 24hr

Solvent		Yield (g)	Yield (mmol)	$\overline{M}_n$ $\times10^{-3}$	Initiator fragment (mmol)	Initiator fragment (mol/mol)[c]
Toluene[a]	Polymer	0.504	0.0205	26.1	0.0236	1.22
	Oligomer	0.082	0.0543	1.51	0.0268	0.49
THF[b]	Polymer	0.413	0.0224	21.7	0.0208	1.09
	Oligomer	0.087	0.0503	1.73	0.0340	0.68

[a] Monomer 5.74mmol, AIBN 0.0592mmol, toluene 5ml.

[b] Monomer 5.10mmol, AIBN 0.0500mmol, THF 10ml.

[c] Represents the number of 1-cyano-1-methylethyl group per molecule of polymer or oligomer.

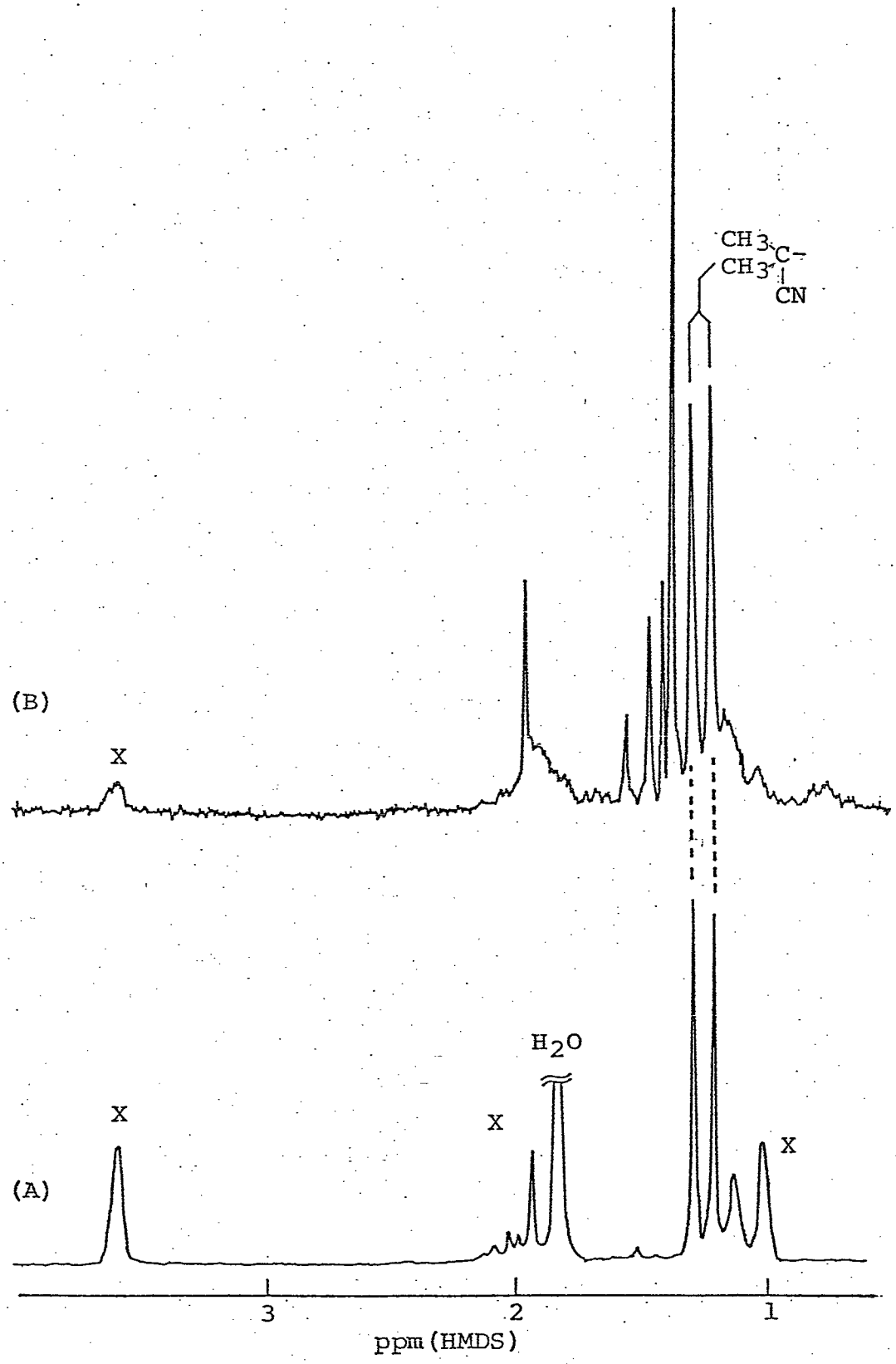
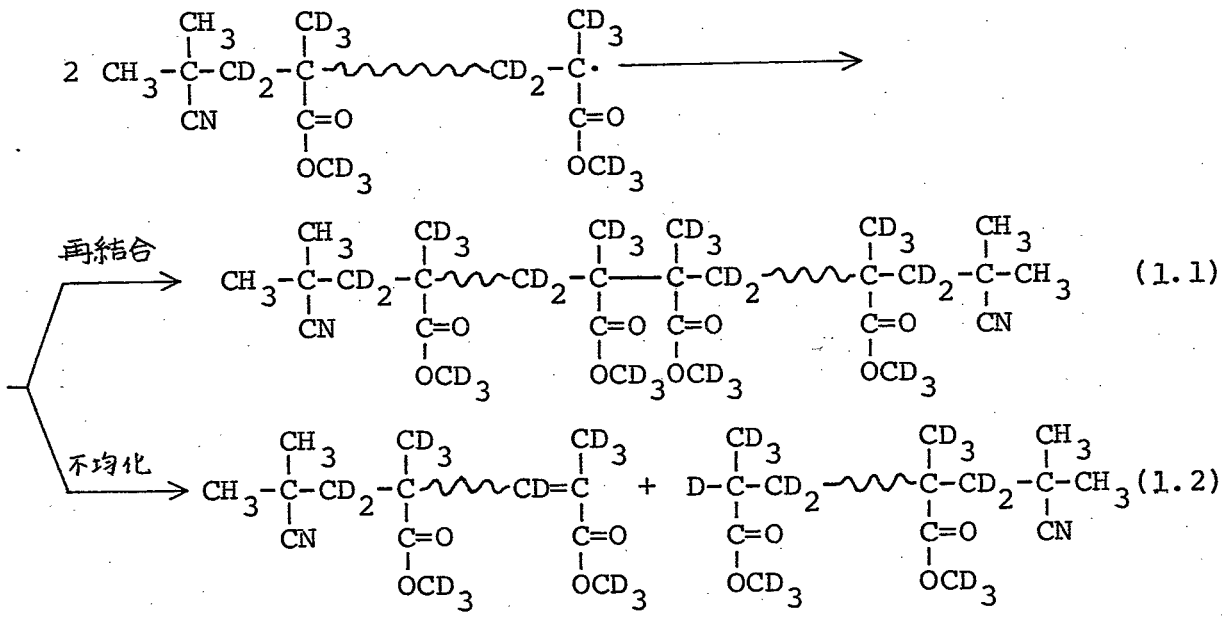


Figure 1.1 ^{1}H NMR spectra of the polymer(A) and oligomer(B) of MMA-d_8 prepared in toluene with AIBN at 60°C

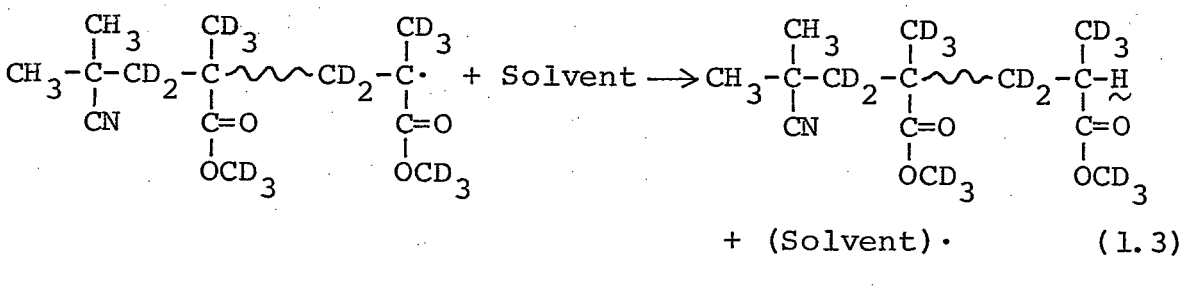
X: Signals due to residual protons in the monomer units.

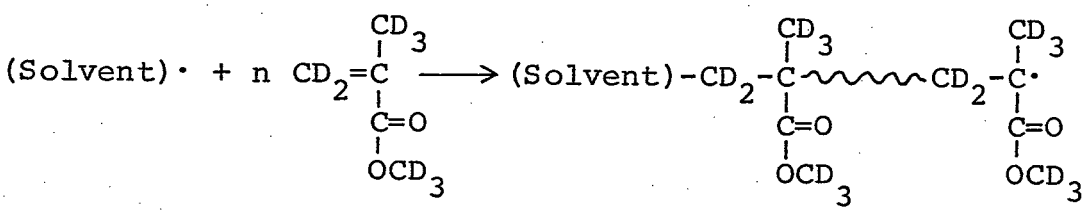
ピークの T_1 は 0.95秒で、ポリマーの末端に結合したメチル基水素の値として妥当なものである。これに相当する吸収はオリゴマーのスペクトル(Figure 1.1(B))にも観測されるが、この場合には、他にも開始剤に由来すると思われる吸収が存在し、それがどのような構造のオリゴマーによるものか明らかでない。

ラジカル重合における停止反応が再結合によるものか不均化によるものかを末端基の定量から議論するためには、移動反応が起らず、ポリマーがラジカル間の停止反応(1.1)および(1.2)のみで生成することが前提となる。



モノマーへの移動反応はこの重合系ではほとんど無視し得ることが知られており[8]、一方、溶媒への移動反応(1.3)が起った場合には、メチン水素を有するポリマーと、再開始(1.4)によって溶媒の断片を開始末端に有するポリマーが生成するはずである。メチン水素は 2.6 ppm付近に吸収を示す[9]が、Figure





(1.4)

1.1 のスペクトルにはそれが認められず、また溶媒の断片による吸収もないことから、トルエン中，THF中とも溶媒への連鎖移動は考慮する必要のないことがわかる。従って ポリマーは (1.1)および(1.2)式の停止反応のみによって生成したものと考えてAIBNの断片の数の定量から停止反応の機構を議論できる。

AIBN断片の吸収の絶対強度の定量から、各試料中のAIBN断片の数を求め、mmol単位でTable 1.1に記した。この値とポリマーあるいはオリゴマーの分子数とからそれぞれの1分子中に含まれるAIBN断片の数をを求めることができる。停止反応がすべて再結合で起った場合、Nは2となり、すべて不均化であれば1となる。

トルエン中の重合で得られたポリマーのNの値は1.22で、不均化反応が優先的に起っていることを示している。一方、THF中の重合反応で得られたポリマーでは N＝1.05で、トルエン中のNとの間に若干の差が認められた。オリゴマーのNの値はいずれの場合も1よりかなり小さく、複雑な開始および停止反応が起っていることを示しており、この重合反応を完全に把握するには、オリゴマーの構造を詳細に調べる必要があると思われる。

ポリマーおよびオリゴマー中のAIBN断片の総数は、使用したAIBNから生成する1-シアノ-1-メチルエチル基の約50％に相当する。すなわち、AIBNの一次ラジカルのうち、MMAと反応してポリマーあるいはオリゴマーの生成に使われたものの割合は0.5で、開始剤効率は0.5ということになる。

1.3.2 BPOによるMMA-d_8の重合

次にBPOを開始剤に用いてトルエンおよびTHF中60℃でMMA-d_8を重合させた結果について述べる。Figure 1.2はトルエン中の重合反応で得

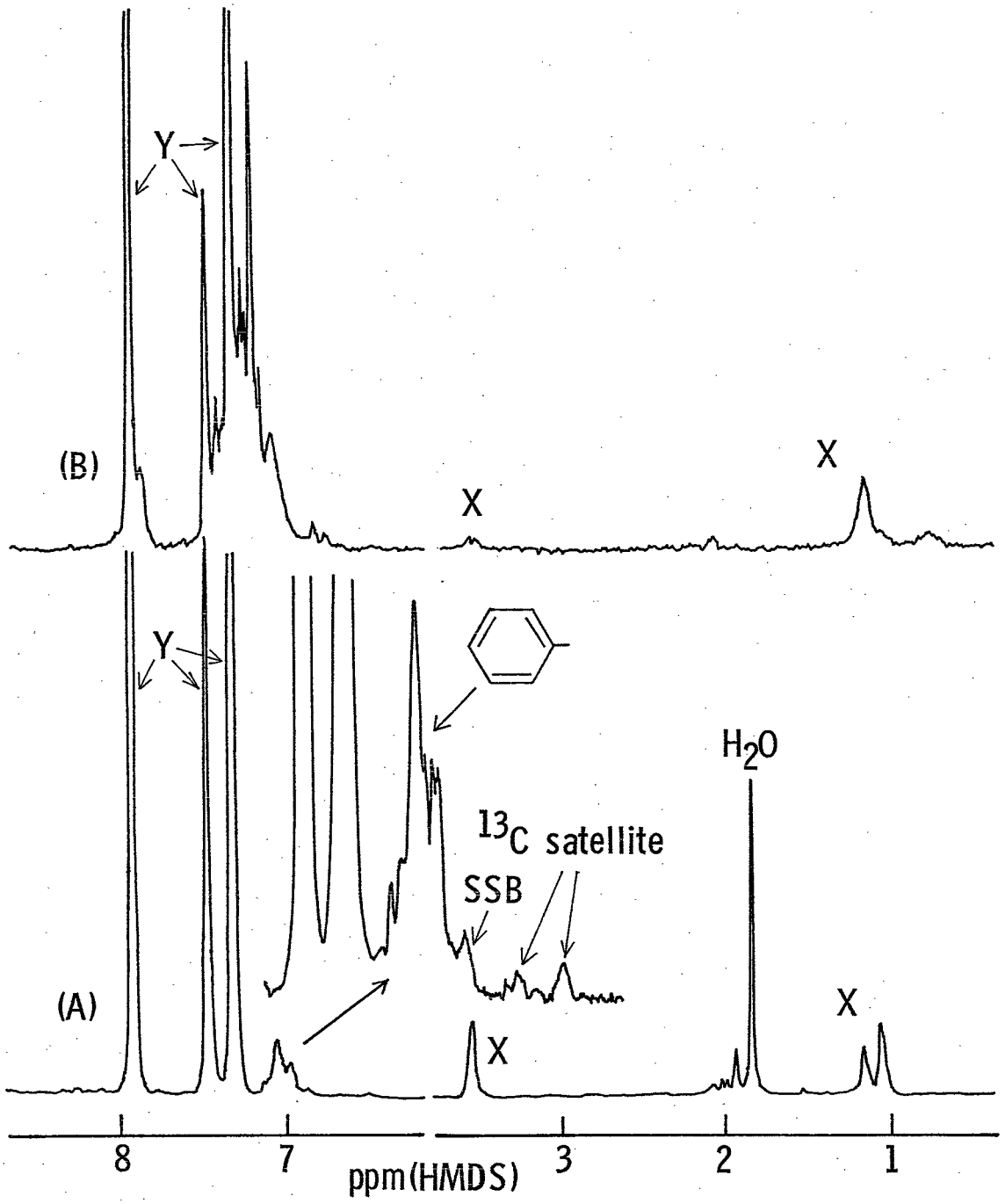


Figure 1.2 ^{1}H NMR spectra of polymer(A) and oligomer(B) of MMA-d_8 prepared in toluene with BPO at 60°C.
X: Signals due to residual protons in the monomer units.
Y: Signals due to residual protons in the solvent.

られたポリマーおよびオリゴマーの^{1}H NMRスペクトルである。ポリマーのスペクトルには7ppm付近にBPOの断片のフェニル基プロトンによる吸収が認められる。オリゴマーのスペクトルにもこの吸収は明瞭に観測され、トルエン中の重合反応では、確かにBPOから生成するベンゾイルあるいはフェニルラジカルによって重合が開始されることがわかる。

一方、Figure 1.3に示したTHF中の重合で生成したポリマーのスペクトルには、フェニル基水素の吸収がほとんど認められず、これにかわって3.4～3.9ppmおよび1.2～2.2 ppmに吸収が現われている。化学シフトおよびメチルテトラヒドロフランの吸収パターンとの比較から、前者の吸収はTHF断片の酸素の隣りのメチレンあるいはメチン水素に帰属でき、後者はのこりのβ-メチレン水素によるものと考えられる。このポリマーは末端メチン水素の吸収を示さないこと、また同じTHF中の重合でもAIBNを開始剤とする重合では生成ポリマーにTHF断片が含まれないことから考えて、開始反応の段階でTHFのラジカルが生成し、これが重合を開始して、THFの断片を末端にもつポリマーが生成したものと考えられる。なおこれらのピークはモノマー単位中の残存水素による吸収と重なっているので、AIBNによる重合で得られたポリマーのスペクトルから残存水素の吸収強度を求め、これを3.4～3.9ppmの吸収から差引くことによってTHF断片の吸収強度を求めた。

オリゴマーのスペクトルにもTHFの断片による吸収が認められる。この場合は重合度が低いため、モノマー単位中の残存水素の吸収はTHF断片の吸収に比べて十分弱く、これを考慮する必要はなかった。またオリゴマーのスペクトルにはフェニル基による吸収も現われており、BPOの一次ラジカルからの開始反応あるいはこのラジカルによる停止反応が起っているものと考えられる。

これらの吸収強度の定量をもとに、試料中のBPO断片あるいはTHF断片の数を求めた結果を重合の結果とともにTable 1.2に示した。トルエン中の重合反応で生成したポリマーおよびオリゴマー1分子中のBPO断片の数、およびTHF中の重合で得られたポリマー1分子中のTHF断片の数はいずれも

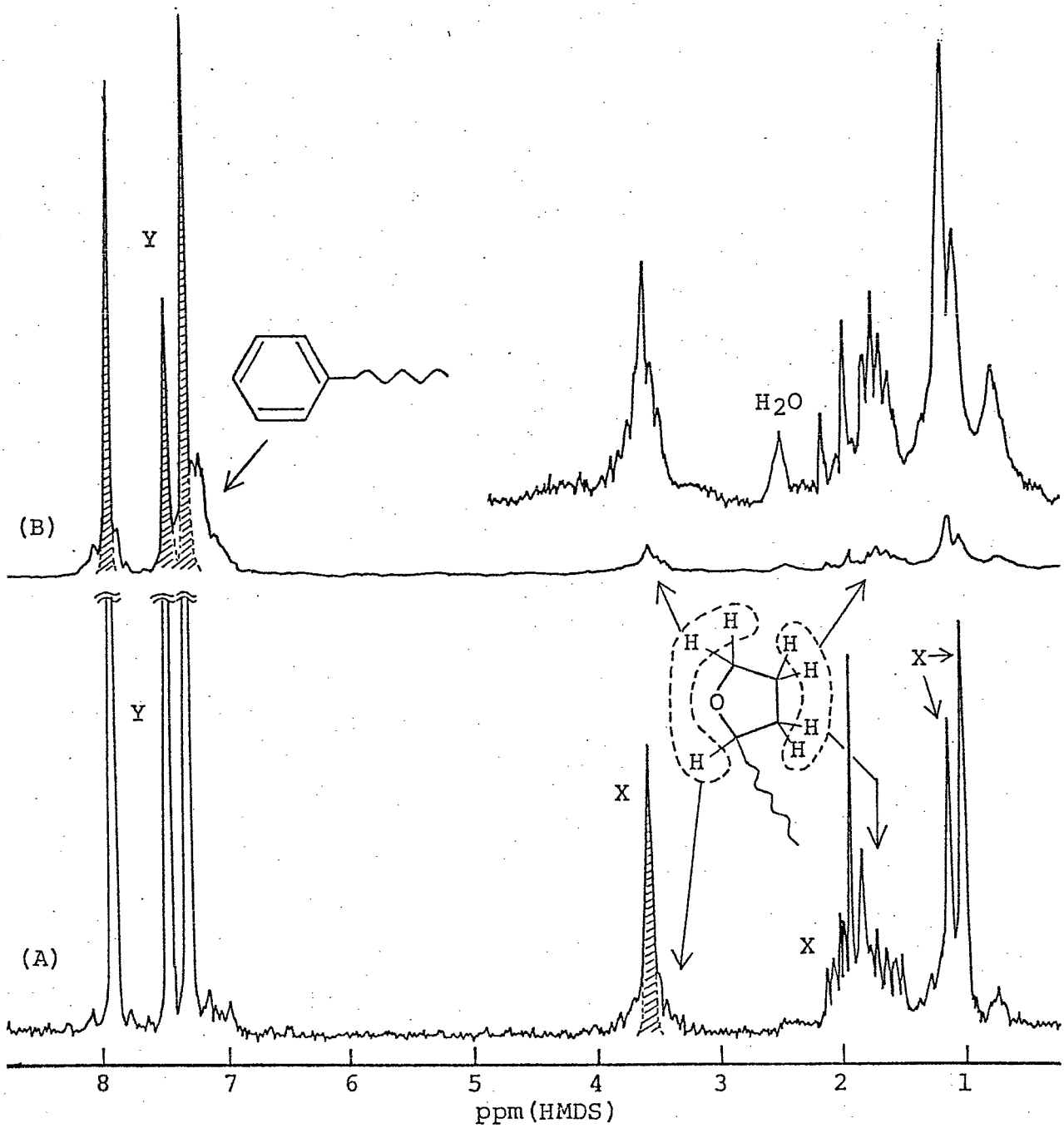


Figure 1.3 ^1H NMR spectra of the polymer(A) and oligomer(B) prepared in THF with BPO at 60°C for 24hr.
X and Y: Signals due to the residual protons in the monomer units and in the nitrobenzene-d_5, respectively.

Table 1.2 Polymerization of MMA-d_8 with BPO in toluene and in THF at 60°C for 24hr

Solvent		Yield (g)	Yield (mmol)	$\bar{M}_n$ $\times 10^{-3}$	Fragment BPO (mmol)	Fragment THF (mmol)	Fragment (mol/mol)[c]
Toluene[a]	Polymer	0.416	0.0139	30.0	0.0145	—	1.05
	Oligomer	0.033	0.062	0.534	0.0576	—	0.93
THF[b]	Polymer	0.414	0.0160	25.9	∿0	0.0154	0.96
	Oligomer	0.053	0.0602	0.88	0.0438	0.0140	—

[a] Monomer 5.09mmol, BPO 0.050mmol, toluene 5ml.

[b] Monomer 5.1mmol, BPO 0.050mmol, THF 10ml.

[c] Represents the number of BPO or THF fragments per molecule of polymer or oligomer.

1に近く、停止反応の大部分は不均化によって起っていることを示している。

1.3.3 スチレンのAIBNによる重合

スチレン-d8をトルエン中60℃でAIBNを開始剤として重合させた。生成ポリマーの^{1}H NMRスペクトルをFigure 1.4に示した。0.79, 0.95, 1.14 および1.28 ppmにみられる吸収は、AIBNの断片によるものと考えられる。0.79および0.95 ppmの吸収強度の和と1.14および1.28 ppmの吸収強度の和とは等しく、またそれぞれの2本のピーク強度比がいずれも4:3と同じ比率になっていることから、1-シアノ-1-メチルエチル基の2つのメチル水素は、隣りのスチレン単位の不斉炭素の影響で非等価になってまず2本に分裂し、各々がポリマー末端のダイアド立体規則性によってさらに4:3の比率に分れて4本の吸収になっていると考えられる。

Figure 1.4にみられるAIBNの断片の吸収位置は、ポリマーの吸収と重ならないと予想されたので、通常のスチレンを同じ条件で重合させ、生成ポリマーの^{1}H NMRスペクトルを測定したところ、Figure 1.5にみられるように、AIBN

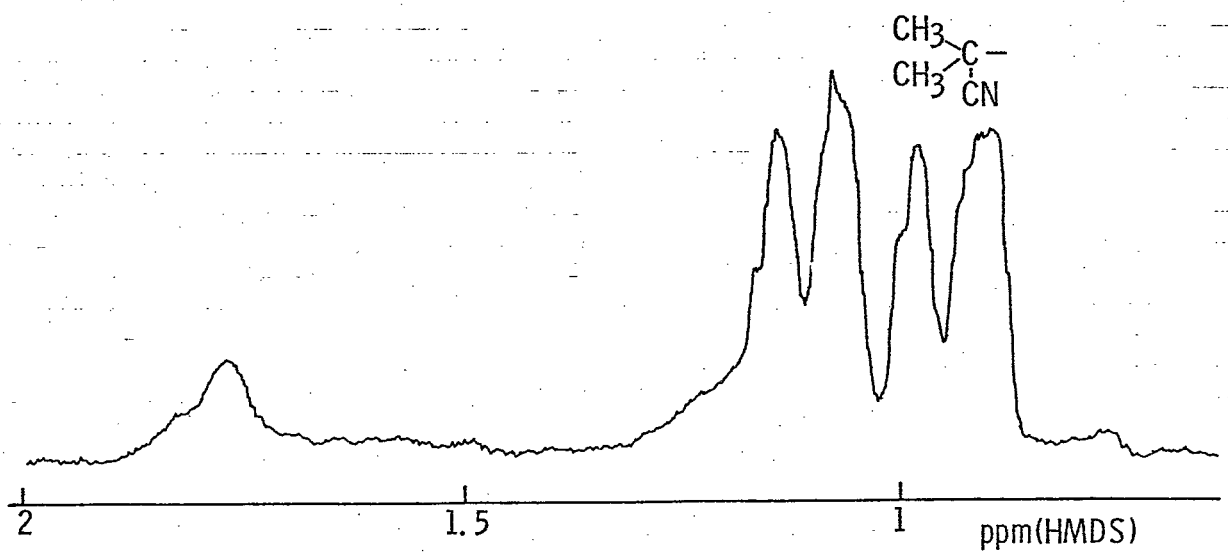


Figure 1.4 ^{1}H NMR spectrum of poly(styrene-d_8) prepared with AIBN in toluene at 60°C. [M]/[I]=65, [M]=0.8mol/l.

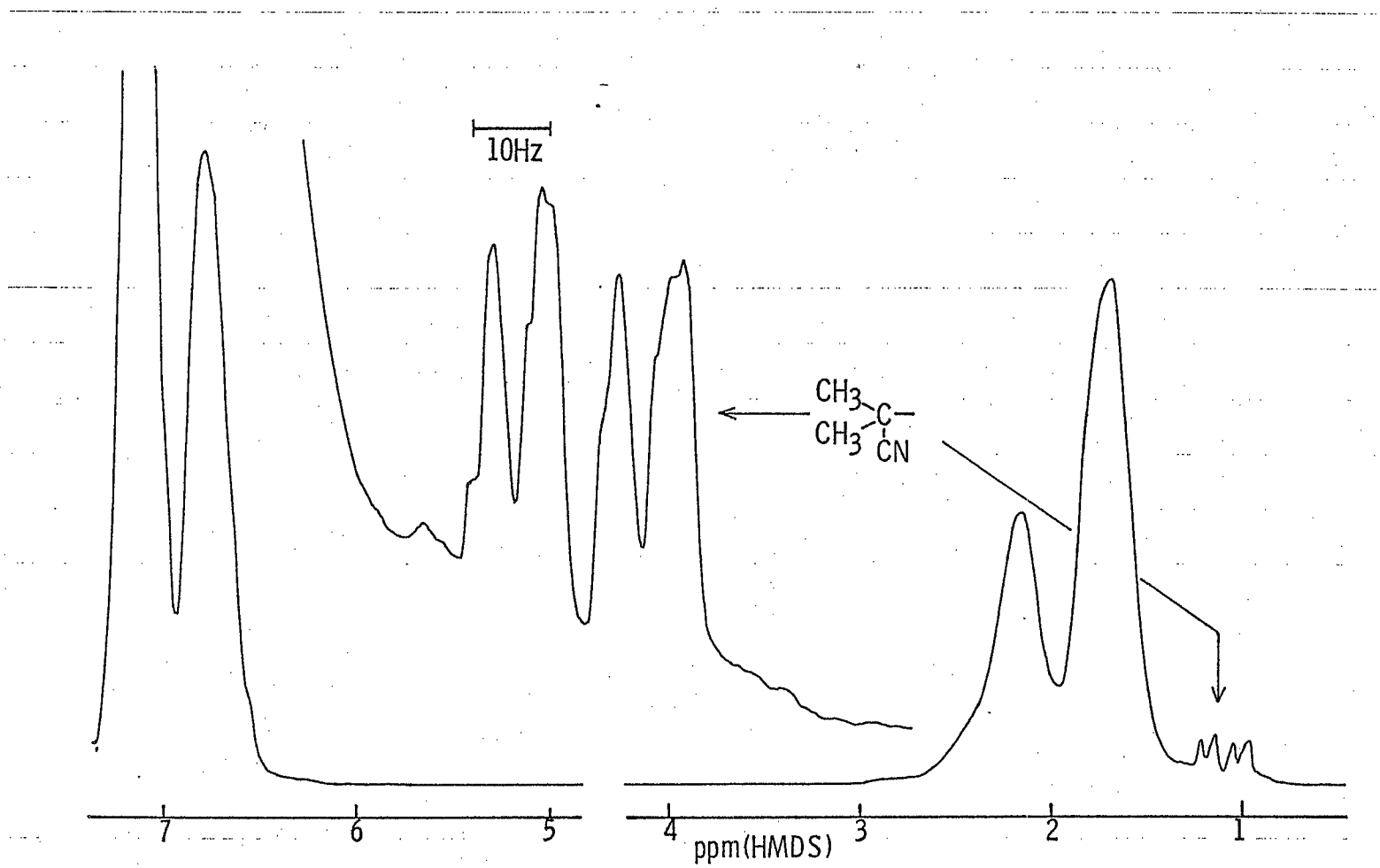


Figure 1.5 ^{1}H NMR spectrum of polystyrene prepared with AIBN in toluene at 60°C. [I]/[M]=1/100, [M]=1.0mol/l.

断片の吸収が明瞭に認められた。この場合にはポリマーの吸収と末端基の吸収とを直接比較することによって末端基の数を求めることができる。これらの重合結果およびNMR分析の結果を他の2,3の重合条件での結果と併せてTable 1.3に示した。なお先のMMAの重合(1.3.1)と同様、溶媒のトルエンへの連鎖移動が起ったことを示す吸収は認められず、この場合もポリマー1分子中のAIBN断片の数Nから不均化停止と再結合停止の割合を求めることができる。

従来の^{14}Cラベル法による文献値[2)]は再結合停止が100%でNは2とされているが、本研究で得られたNの値はいずれの重合条件でも1.5前後で、不均化停止もある程度起っていることを示している。

Table 1.3 Polymerization of styrene and styrene-d_8 with AIBN in toluene or in bulk at 60°C

Monomer mmol	Polym. time	[I]/[M]	Yield (g)	Yield (mmol)	$\bar{M}_n \times 10^{-3}$ GPC	$\bar{M}_n \times 10^{-3}$ VPO	$CH_3(CH_3)C(CN)-$ mol/mol
4.0[b]	24hr	1/68	0.187	0.0275	6.81	6.20	1.34
10	5hr	1/68	0.209	0.0256	8.18	8.06	1.39
100	24hr	1/100	4.50	0.454	9.91	9.76	1.45
43.4[c]	3hr	1/100	1.03	0.0254	40.41	—	1.56

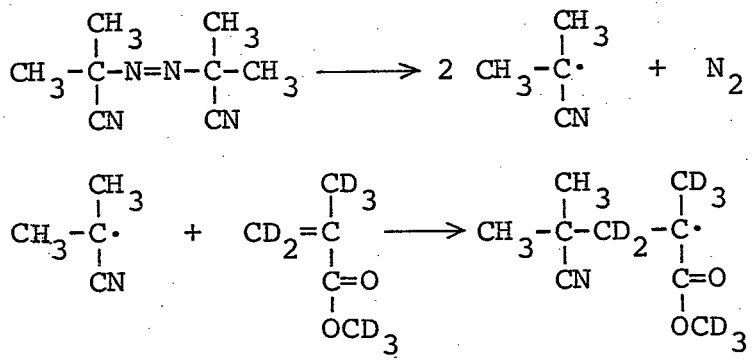
a. [M]=1.0 mol/l.

b. Polymerization of styrene-d_8.

c. In bulk.

1.4 考察

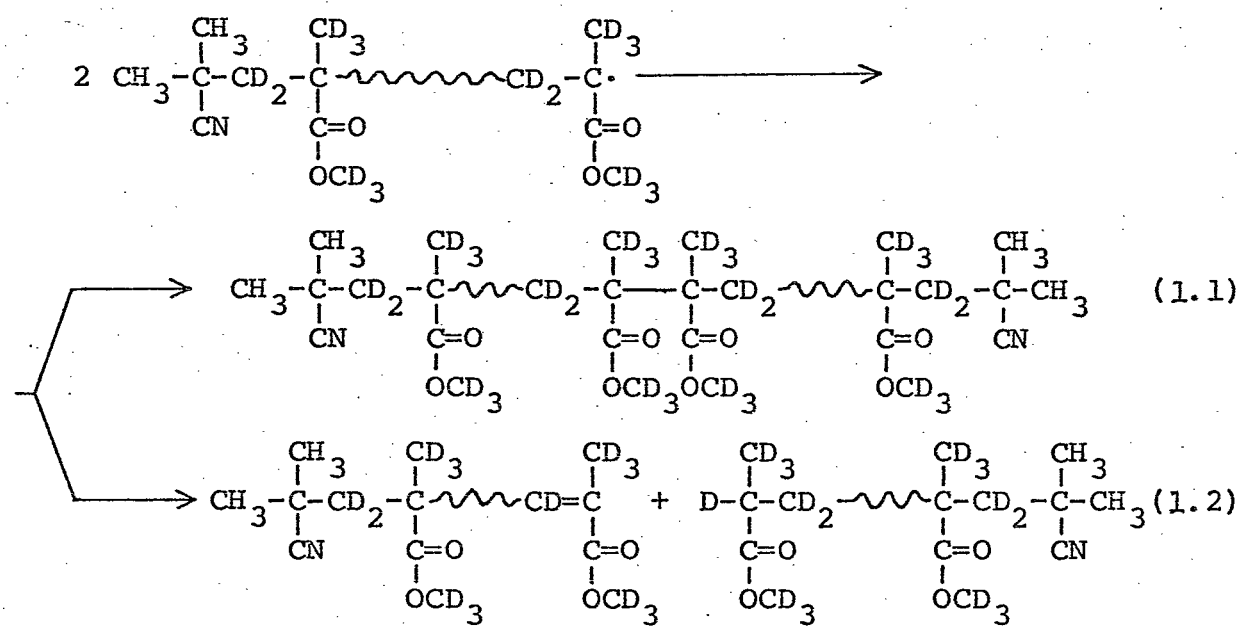
AIBNによるMMA-d_8の重合では、AIBNの断片1-シアノ-1-メチルエチル基を末端に持ったポリマーが得られ、次のような開始反応が起っていることがわかる。



(1.5)

(1.6)

またポリマーは生長ラジカル同士の反応による再結合(1.1)あるいは不均化(1.2)で生成しており、移動反応によるものは無視できる。



(1.1)

(1.2)

ポリマー1分子中のAIBN断片の数は1に近く、不均化停止が優勢であったが、これは、これまで^{14}Cラベル法などにより得られていた結果[1~4,11,12]を裏付けるものである。

1分子当りの平均AIBN断片数から不均化と再結合の割合を求めた。

不均化停止反応の速度定数を k_{td}，この反応で生成するポリマー分子の数をn、同様に再結合停止の速度定数を k_{tc}，生成分子数をmとすると、(1.1)および(1.2)式に示したポリマーの構造からも明らかなように、2つの速度定数の比は次のように表わすことができる。

$$k_{td}/k_{tc} = n/2m \qquad (1.7)$$

一方、ポリマー1分子あたりの開始剤断片の数Nは

$$N = (n+2m)/(n+m) \qquad (1.8)$$

であるから、(1.7)式は

$$k_{td}/k_{tc} = (2-N)/2(N-1) \qquad (1.9)$$

となり、不均化および再結合の割合はそれぞれ次の式で表わせ、両者をNの値から

$$k_{td}/(k_{td}+k_{tc}) = (2-N)/N \qquad (1.10)$$

$$k_{tc}/(k_{td}+k_{tc}) = 2(N-1)/N \qquad (1.11)$$

求めることができる。

Table 1.4には、本研究で得られたトルエンおよびTHF中での重合反応における不均化と再結合の割合を求めた結果とこれまでの^{14}Cラベル法で求められていたいくつかの値を掲げた。文献値はいずれも不均化停止が優勢であることを示しているが、その値は研究者によって若干異なり、60%から85%と幅がある。

本研究で得られた値の誤差は、NMR測定および分子量測定の際に生ずるものである。本研究の重合条件で得られたポリマーの数平均分子量は2万~3万で、蒸気圧浸透法(VPO)で十分精度よく求めうる範囲にあり、その測定誤差は2~3%である。一方、NMR測定では、測定に用いた重ニトロベンゼン中の残存水素の絶対濃度を二重試料管法で求める際におよそ2%の誤差を生ずるので、

Table 1.4 Termination reaction in the polymerization of MMA with AIBN at 60°C

Solvent	k_{td}/k_{tc} [a]	Termination (%)		lit.
		Disproportination	Combination	
Toluene	1.77	64	36	This work
THF	5.06	84	16	This work
Bulk	5.75	85	15	2)
Bulk	1.35	57	43	11)
Bulk	1.50	60	40	12)

a. k_{td} and k_{tc}: Rate constants for disproportionation and combination, respectively.

Nに含まれる誤差は高々5%ほどで、従来の^{14}Cラベル法によるものと比べてかなり精度の高いものと考えられる。例えばN=1.20の値に±5%の誤差があると、Nの値の幅は1.14～1.26で、これに応じて不均化の割合は67.1%±8.3%の幅をもつことになる。一方Ayreyら[13]はMMA-d_5($CD_2=C(CD_3)COOCH_3$)を^{14}CラベルしたAIBNで重合させて重水素同位体効果によって不均化停止の割合が若干減少することを報告している。このような同位体効果は本研究の結果にも含まれているものと考えられるので、本法の結果から通常のモノマーの場合を考えると、トルエン中の重合における不均化の割合は90%近くなる。

さて、トルエンおよびTHF中の重合における不均化停止の割合はそれぞれ64および85%で両者には21%の差がある。この差は先に述べた本法の測定誤差を上回わるもので有意の差と見做すことができる。MMAのラジカル重合では、生長ラジカルと芳香族溶媒のπ電子との間の錯体形成が示唆されている[14,15]。トルエン中の重合反応では、生長ラジカルとトルエンとの間にこのような錯体

が形成され、その結果、停止反応のうち活性化エネルギーのより高い不均化反応の方が選択的に抑制されるものと考えられる。

ポリマーおよびオリゴマー中に結合したAIBN断片の数から求めた開始剤効率は、トルエン中およびTHF中のいずれの重合でも0.5であった。開始剤効率を求める方法には^{14}Cラベル法によるもの[16,17]と、ラジカル捕捉剤を用いる動力学的方法[18]とがある。前者は本法と同じ原理にもとづくものであるが、ポリマーに化学結合していない^{14}Cを除くため、ポリマーを繰返し沈澱させて精製しているので低分子量のオリゴマーは除かれていると考えられる。にもかかわらずこの方法でも開始剤効率は0.5と報告されており、実際には本研究の結果と矛盾する。

捕捉剤を用いる動力学的方法では、次式から重合開始速度Riを求め、別に開始剤の分解速度kd[I]を知ることによって開始剤効率fを求める。

$$Ri = [\text{捕捉剤}]_0 / \text{禁止期間}$$

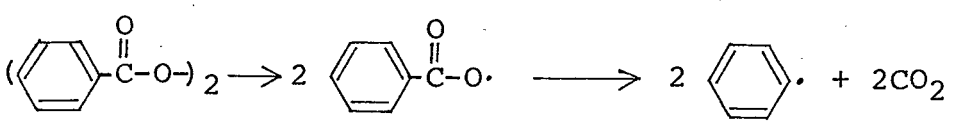
$$f = Ri / n\,kd[I]$$

ここでnは1分子の開始剤から生成するラジカル種の数で、AIBNでは2である。(1.1)式より明らかなように、捕捉剤の数に等しいだけ開始反応が起こるのに要する時間が禁止期間であるが、AIBNの一次ラジカルが開始反応を起こす前に捕捉剤と反応してしまう場合には正しい結果が得られない。そこで、通常捕捉剤濃度を変えて禁止期間を求め、両者のプロットの直線部分の勾配からRiを求める[18]。この方法で求められた開始剤効率はMMAと反応したすべてのAIBN断片を捉えた値であり、ポリマーおよびオリゴマー中の両方に含まれるAIBN断片の全部を数えた場合に対応し、本研究の場合と同じものを勘定していることになる。事実、この動力学的方法で求められた開始剤効率はほぼ0.5で本研究の結果と一致しており、両方法による実験結果の正当性を示すと同時に、^{14}Cラベル法によるデータに若干信頼性を欠く点のあることを暗示するものと考えられる。

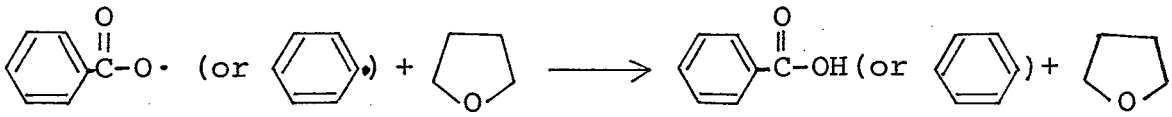
同じくAIBNを開始剤とするスチレンの重合では、通常のポリスチレンの^{1}H NMRスペクトルからも開始剤断片の数を求めることができた。この場合にはNMR二重試料管法による吸収強度の絶対定量の手続きも不要で、より直接的で信頼性の高いデータが得られる。Table 1.3に示したようにトルエン中の溶液重合で得られたポリマー1分子中のAIBN断片数は1.4～1.45、またバルク重合でも1.56といずれも2より小さい値が得られた。これらの値から不均化停止の割合を求めると、トルエン中の重合で60%，バルク重合でも72%となり、従来スチレンのラジカル重合の停止反応は100%再結合で起こるとされていたが、不均化反応も少なくとも30%近く起っていることが明らかになった。

不均化停止の起り易さは、単純に考えてこの反応に関与し得る水素、すなわちラジカル末端のβ位の水素の数で決まると思われる。MMAでは、α-メチルおよびメチレン水素の5個、スチレンではメチレン水素2個がこの反応に関与し得るから、スチレンの重合でも不均化反応が起こるというこの結果は妥当なものと考えられる。

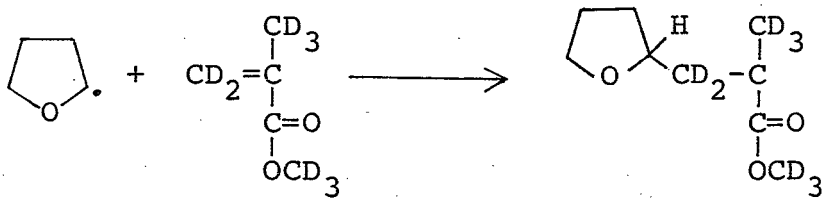
BPOを開始剤とするMMAの重合反応は、トルエン中では通常予想されるようにベンゾイルあるいはフェニルラジカルによって開始され、停止反応は不均化が優勢である。ところが、THFを溶媒に用いると、生成ポリマー中にTHFの断片が1分子にほぼ1個の割合で含まれていることがわかった(Table 1.2)。THF中，AIBNによる重合で得られるポリマーにはTHFの断片は含まれず、ポリマーラジカルからTHFへの移動反応は無視し得るので、このTHFの断片は開始反応の段階で導入されたものであることは明らかである。したがって、この重合系では次のような開始反応が起っていると考えられる。まず、BPOの分解反応(1.14)で生じるベンゾイルあるいはフェニルラジカルがTHFから水素を引抜き(1.15)、生成したTHFラジカルがモノ



(1.14)



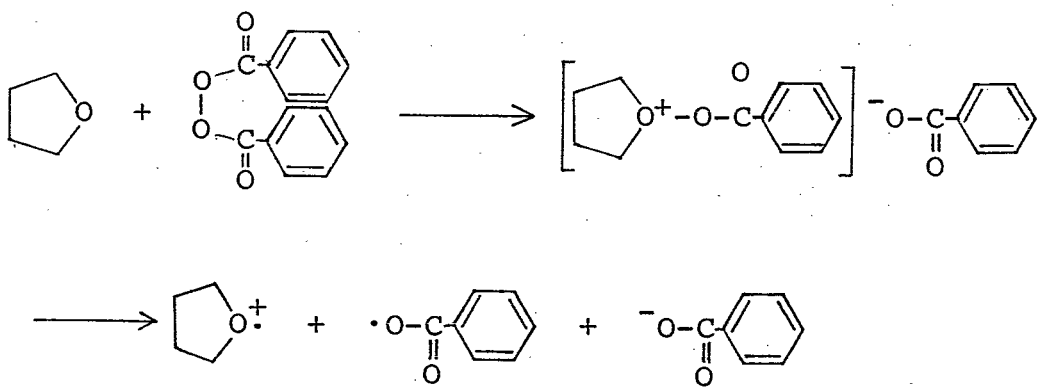
(1.15)



(1.16)

マーを攻撃して重合を開始する(1.16)。

また(1.15)式のような直接的な水素引抜き反応の他に、BPO－ジメチルアニリン系[19]で考えられているようなレドックス型の開始反応も考えることもできるが、この場合には同時にベンゾイルラジカルが生成し、これによる開始反応も起こると考えられるので、本重合系の機構としては適当でない。



(1.17)

このような溶媒のラジカルから重合が開始されるという現象は、^{14}Cラベル法のように開始剤の断片のみを捉える方法では観測することのできない現象であり、重水素化モノマーを用い、NMRを分析手段とする本研究の有効性を如実に示す例であるということができる。

第1章 引用文献

1) J. C. Bevington, H. W. Melville, J. Polym. Sci., 12, 449 (1952)
2) J. C. Bevington, H. W. Melville, J. Polym. Sci., 14, 463 (1954)
3) C. H. Bamford, A. D. Jenkins, Nature, 176, 78(1955)
4) C. H. Bamford, R. W. Dyson, G. C. Eastmond, D. Whittle, Polymer, 10, 759(1969)
5) J. W. C. Crawford, B. P., 405,699(1934)
6) K. Hatada, Y. Terawaki, H. Okuda, Org. Magn. Res., 9, 518 (1977)
7) R. Freeman, H. D. W. Hill, J. Chem. Phys., 53, 4103(1970)
8) 大津隆行, 「ラジカル重合」I., p.145, 化学同人 (1971)
90 K. Hatada, T. Kitayama, K. Fujikawa, K. Ohta, H. Yuki, Polymer Bull., 1, 103(1978)
10) 村橋俊介編, 「高分子化学」, p.57, 共立出版(1966)
11) G. Ayrey, F. G. Levitt, R. J. Mazza, Polymer, 6, 157(1965)
12) G. V. Schulz, G. Henrici-Olive, S. Olive, Makromol. Chem., 31, 88(1959)
13) G. Ayrey, D. J. D. Wong, Polymer, 16, 623(1975)
14) C. H. Bamford, S. Brumby, Makromol. Chem., 105, 122(1967)
15) M. Kamachi, D. J. Liaw, S. Nozakura, Polymer J., 9, 307(1977)
16) J. C. Bevington, Fortschr. Hochpolym. Forsch., 2, 1(1960)
17) G. Ayrey, Chem. Rev., 63, 645(1963)
18) 木下雅悦, 三浦洋三, 西垣昌彦, 工化誌, 71, 895(1968)
19) M. Imoto, S. Choe, J. Polym. Sci., 15, 485(1955)

第2章 スチレンのカチオン重合

2.1 緒言

前章では重水素モノマーを水素を有するラジカル開始剤を用いて重合させ、生成するポリマー中の主に開始剤断片を^{1}H NMRで調べることにより、重合反応機構に関する知見を得ることができた。

カチオン重合に用いられる開始剤の中には四塩化チタンなどのように水素を含まないものがあるが、このような重合系についても、溶媒への連鎖移動反応や共触媒が関与する開始反応などの問題の解明には、重水素化モノマーを用いる方法が有効である。ここでは2,3のルイス酸によるスチレンのおもに芳香族溶媒中でのカチオン重合を重水素化モノマーを用いて調べた結果について述べる。

芳香族溶媒中でのスチレンのカチオン重合では、生長カチオンによる芳香環への親電子置換反応によって、溶媒分子がポリマー鎖の末端に結合し、連鎖移動が起ることが赤外スペクトルによるポリマーの分析[1,2]や、速度論的方法[3,4]によって調べられている。赤外スペクトル法ではポリマーに溶媒分子の断片が結合していることはわかっても、それを定量することは困難である。一方、速度論的方法では、移動定数を求めることはできるが、これには常に特定の仮定を含み、直接的な方法ではない。

本研究では、重水素化モノマーを重合させ、生成ポリマーの^{1}H NMRスペクトルから末端基を直接捉えてこれを定量することによって、従来の方法よりも直接的に移動定数を求めることができた。また、二塩化エチレン中の重合では、従来提案されていたハロゲンイオン移動による移動反応は起こらず、モノマー移動反応で末端にインダン型構造を有するポリマーが生成することがわかった。

2.2 実験

2.2.1 試剤

重水素化スチレンは市販品を第1章に記載した方法で精製し、CaH_2で脱水し、CaH_2上に真空蒸溜して保なし、使用する直前に再度真空蒸溜して重合反応に用いた。

トルエンおよびベンゼンは常法により精製後、金属ナトリウムで乾燥し、さらにブチルリチウムを加えて脱水し、真空蒸溜して使用した。

p-シメンは常法により精製したあと、金属ナトリウムで乾燥し、使用前にナトリウム上で加熱還流し、続いて減圧蒸溜して用いた。

1,2-ジクロロエタン(二塩化エチレン)は、濃硫酸、水酸化ナトリウム水溶液、ついで水で洗浄し、塩化カルシウムで乾燥後、蒸溜してCaH_2上に貯え、使用直前にこれを真空蒸溜して用いた。

四塩化チタン($TiCl_4$)、三フッ化ホウ素-エーテル錯体($BF_3 \cdot OEt_2$)は、市販品を減圧蒸溜し、溶媒で希釈して使用した。

二塩化アルミニウムエチル($EtAlCl_2$)は、市販品をトルエンで希釈して用いた。

1-メチル-1-フェニルインダン[5]は、京都大学工学部、東村敏延教授より提供していただいたものである。なお、この中には10%ほどの1,3-ジフェニルブテンが含まれていた。

2.2.2 重合

重合反応は、窒素下、ガラス製重合管中で行なった。まず、重合管を真空ラインに取付けて脱気、乾燥したのち、これを窒素で満たして三方コックを付した。これに窒素下で注射器を用いて溶媒およびモノマーを計り入れた。所定の温度の浴中に浸し、注射器で開始剤溶液を加えた後、封管した。所定時間後、少量のアンモニア水を含むメタノールを少量添加して重合反応を停止し、反応混合物を多量のメタノール中に投じてポリマーを沈澱させた。これを第1章と同様にして沪別、洗浄後、50℃で減圧乾燥した。

2.2.3 測定

^1Hおよび^{13}C NMRスペクトルは、JNM-FX100型FT-NMR装置(JEOL)を

それぞれ100MHzおよび25MHzで測定した。スピン-格子緩和時間の測定、試料中の各シグナルの絶対強度(水素含有量)の決定は、第1章と同様にして行なった。

ポリマーの数平均分子量は、日立117型分子量測定装置を用いて蒸気圧浸透法により、60℃でトルエンを溶媒として測定した。

2.3 結果

2.3.1. トルエン中の重合

まず、トルエン中で、$TiCl_4$, $EtAlCl_2$ および $BF_3 \cdot OEt_2$ を開始剤に用いてスチレン-d_8 の重合を行なった。$BF_3 \cdot OEt_2$ を用いた場合、低温ではポリマーが生成しなかったので重合反応を30°Cで行ない、その他の開始剤による重合は −78°Cで行なった。重合の結果を Table 2.1 に示す。

Table 2.1 Cationic polymerization of styrene-d_8 in toluene for 24hr

Initiator	Polymerization temp. (°C)	Yield (g)	Yield (mmol)[a]	$\bar{M}_n$[b]
$TiCl_4$[c]	−78	0.148	0.0835	1770
$EtAlCl_2$[c]	−78	0.154	0.0772	2000
BF_3OEt_2[d]	30	0.255	0.1029	2470

a. Represents the amount in mmole of polymer molecules.

b. Determined by vapor pressure osmometry.

c. Styrene-d_8 4.02mmol, initiator 0.20mmol, toluene 5ml.

d. Styrene-d_8 5.00mmol, initiator 0.20mmol, toluene 5ml.

先にも述べたように、トルエンのような芳香族溶媒中でのカチオン重合では、溶媒への連鎖移動が起こることが知られており[1~4]、ここで得られたポリマーの数平均分子量は2000前後の低い値で、このことからも溶媒への移動反応が起っていることは明らかである。これらのポリマーの ^1H NMRスペクトルは互いによく似たものであった。一例として、$TiCl_4$ を開始剤とする重合で得られたポリマーのスペクトルを Figure 2.1 に示す。6.92 および 2.15 ppm の吸収は化学シフトから考えて、それぞれフェニル基水素およびフェ

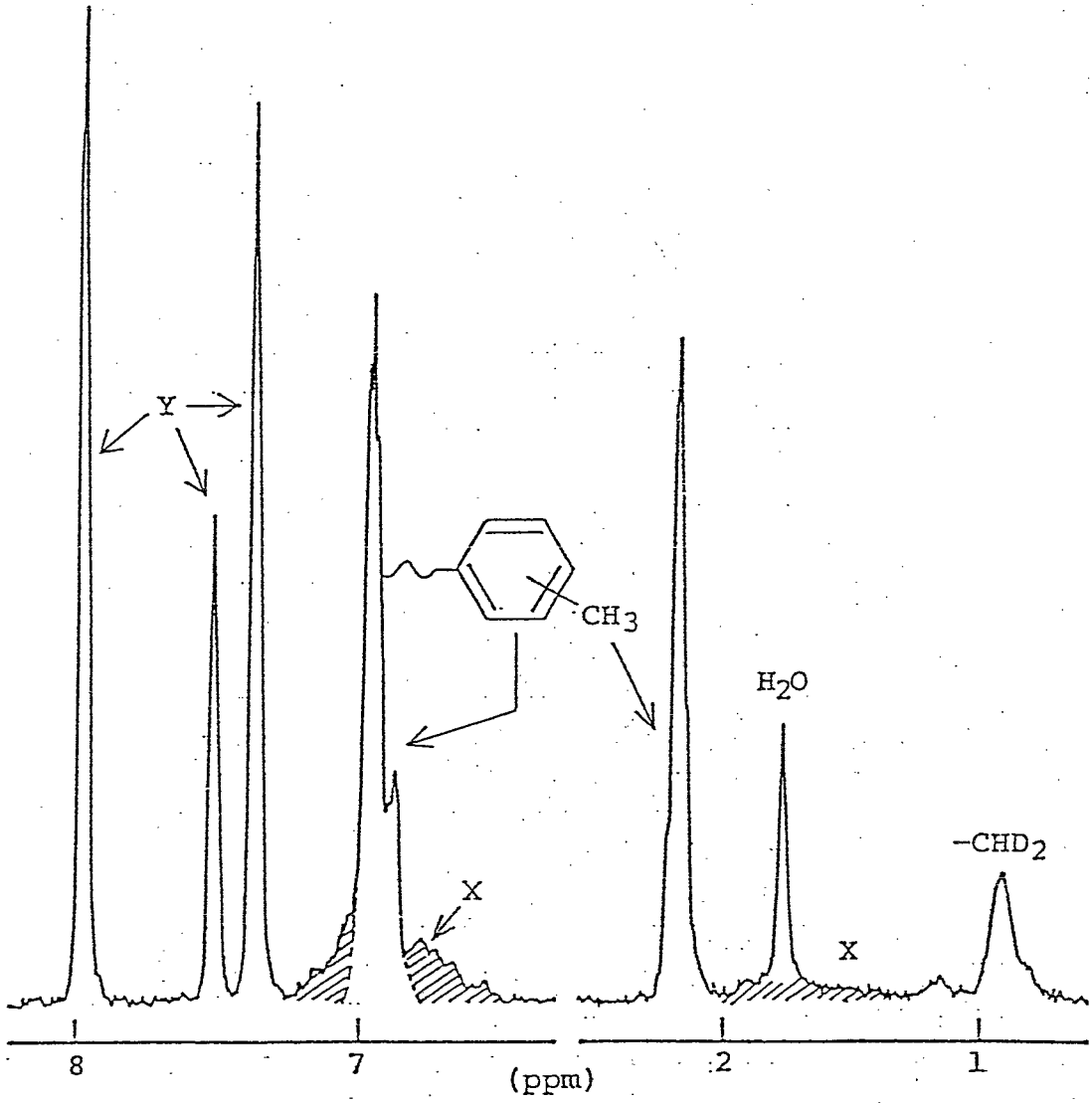
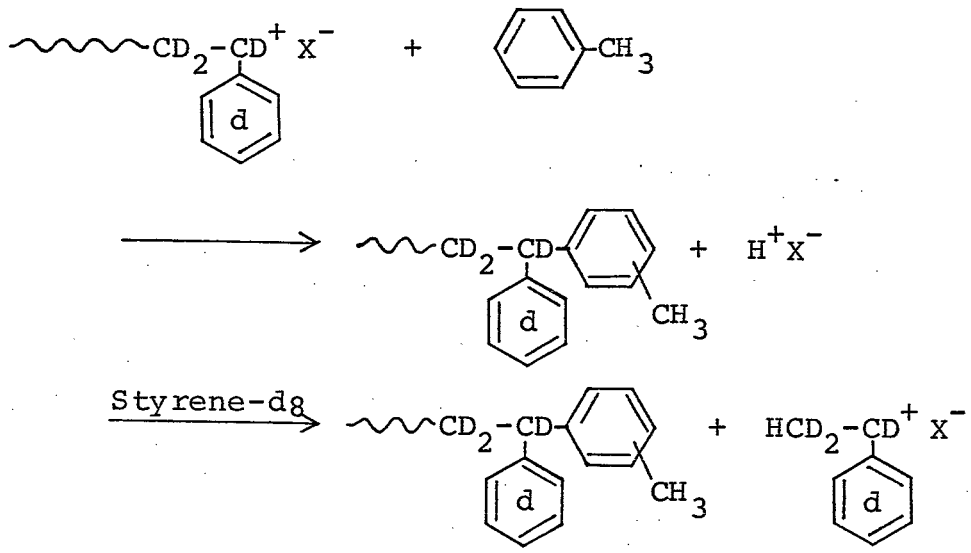


Figure 2.1 ^{1}H NMR spectrum of the polymer of styrene-d_8 prepared in toluene with $TiCl_4$ at -78°C

X and Y: Signals due to the residual protons in the monomer units and nitrobenzene-d_5, respectively.

ニル基に結合したメチル基水素によるものである。両者の強度比は4対3で、図中に示したように、生長カチオンがトルエンと親電子置換反応を起して生長末端にトルエンの断片が導入されたことを示している。またこのフェニルおよびメチル水素のスピン-格子緩和時間(T_1)は、それぞれ2.1および0.9秒であった。これらの値はポリマー鎖の末端基の水素のT_1として妥当なものであり、これらの吸収がトルエン分子そのものによるものではないことは明らかである。

以上の結果は、この重合系で従来から提案されていた[1~4]次のような連鎖移動が起っていることをはっきりと証明するものである。



連鎖移動で新らたに生じる開始種(2.A)が生長すると、末端に CHD_2-基を持ったポリマーになる。Figure 2.1 のスペクトルの 0.97 ppm の吸収が、このメチル基水素によるもので、その T_1 は 4.6 秒で、トルエンの断片のメチル水素よりかなり長い値であった。これは、この水素がそのまわりを重水素でとり囲まれているためである。

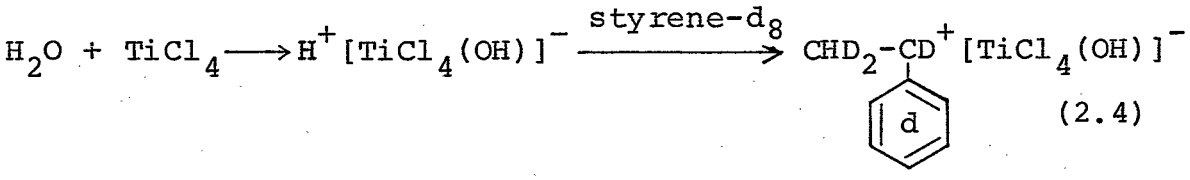
これら3つの吸収の絶対強度を定量し、ポリマー中のトルエン断片および CHD_2 基の数を求めた。Table 4.2 には 3つの重合系についての分析結果をまとめて示した。また、各基の数とポリマーの分子数(Table 2.1)から、ポリマー1分子あたりの各基の数

Table 2.2 ^1H NMR analyses of the poly(styrene-d_8)s

Initiator	Toluene fragments				CHD_2-	
	Methyl		Phenyl			
	mmol	(mol/mol)[a]	mmol	(mol/mol)[a]	mmol	(mol/mol)[a]
$TiCl_4$	0.0533	0.64	0.0535	0.64	0.0594	0.71
$EtAlCl_2$	0.0545	0.71	0.0545	0.71	0.0608	0.79
BF_3OEt_2	0.0866	0.84	0.0887	0.86	0.0908	0.88

a. Represents the number of fragments per polymer molecule.

が求まる。トルエン断片のメチル基とフェニル基の数はよく一致しており、例えば $TiCl_4$ による重合で得られたポリマーは1分子にトルエン断片を平均 0.64 個含んでいる。すなわちポリマー分子の 64% が末端にトルエン断片を持ったものであることになる。このポリマーの1分子中の CHD_2 基は 0.71 個で、トルエン断片の数よりモル数にして 0.006 mmol ほど多い。CHD_2 基は (2.2) あるいは (2.3) 式の連鎖移動反応によってトルエン断片と同じ数だけ生成するはずであるので、この結果はこの他にも CHD_2 基が生成していることを示している。スチレンのハロゲン化金属による重合では共触媒が必要であることが知られている。[6] 本重合系では、系内に微量存在する水が共触媒になり、次の (2.4) のようにして開始反応が起こるものと考えられる。



(2.4)

従って、CHD_2 基はこの開始反応の段階で水に由来する H^+ によっても生成することになる。トルエン断片より過剰の CHD_2 基の数は Table 2.2 の結果より、水分子 0.1 mg に相当する量であった。

ポリマー1分子あたりのトルエン断片の数は用いた開始剤によって異なり、$TiCl_4$ < $EtAlCl_2$ < $BF_3 \cdot OEt_2$ の順に多くなっている (Table 2.2)。この順序は、開始剤の酸性の強さの順序とは逆であった。

2.3.2 $TiCl_4$ による芳香族溶媒中での重合

ベンゼン, トルエンおよび p-シメンへの連鎖移動の起り易さを比べるため、これらの溶媒中で $TiCl_4$ を開始剤として 30°C でスチレン-d_8 を重合させた。Table 2.3 に重合の結果を示す。また、ベンゼンおよび p-シメン中での重合反応で得られたポリマーの ^1H NMR スペクトルを Figure 2.2 に示した。トルエン中、30°C での重合で得られたポリマーのスペクトルは、先の −78°C での重合で生成したもの (Figure 2.1) と同じであった。

Table 2.3 Polymerization of styrene-d_8 with $TiCl_4$ in several aromatic solvents at 30°C[a]

Solvent	Yield (g)	Yield (mmol)	$\overline{M}_n$
Benzene	0.340	0.1444	2355
Toluene	0.304	0.1412	2148
p-Cymene	0.276	0.0901	3063

a. Styrene-d_8 4.0mmol, $TiCl_4$ 0.20mmol, solvent 5ml.

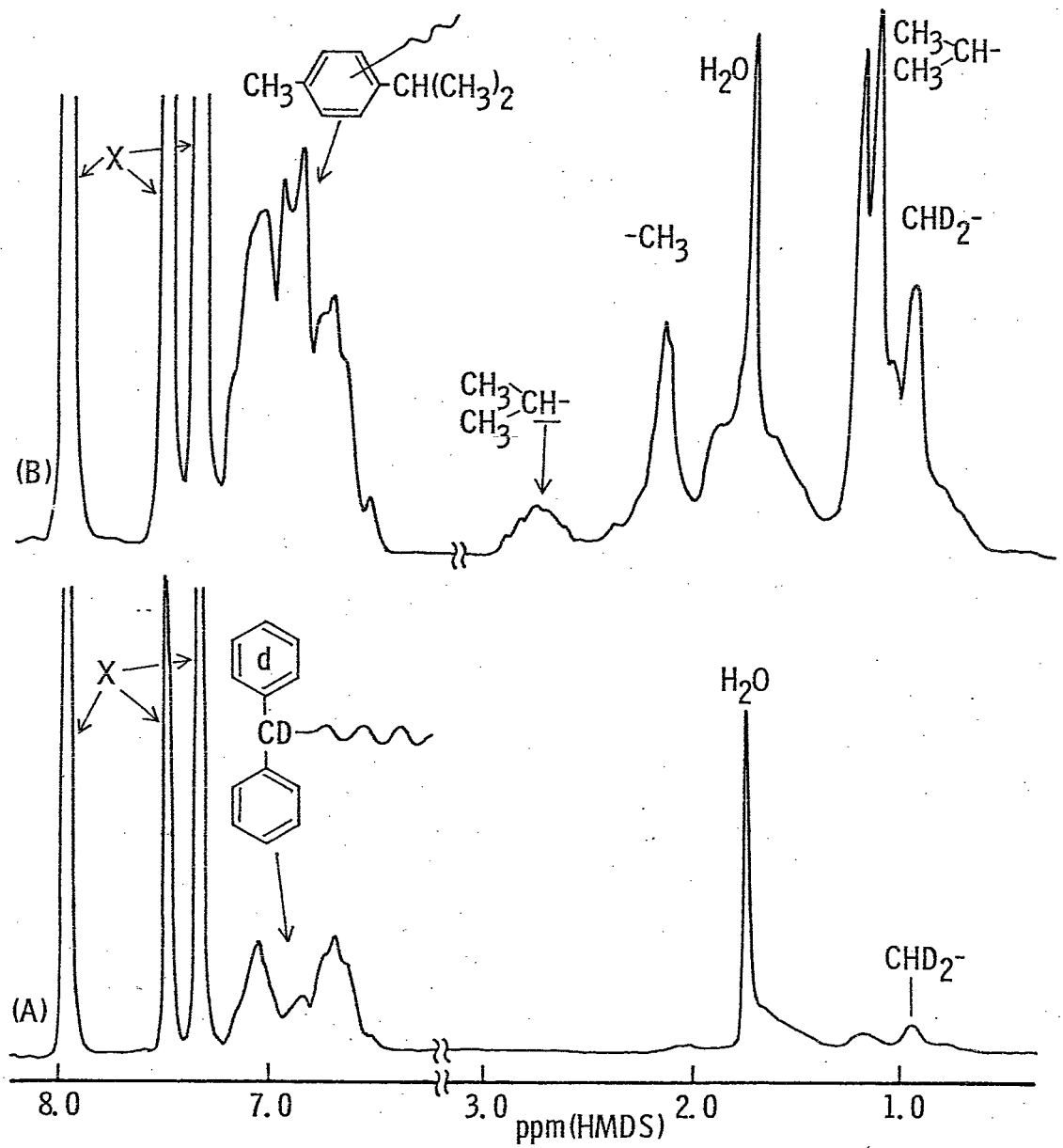


Figure 2.2 ^1H NMR spectra of poly(styrene-d_8)s prepared with $TiCl_4$ in benzene(A) and in p-Cymene(B) at 30°C

ベンゼン中の重合反応で生成したポリマーは、ベンゼンへの連鎖移動によって、末端にフェニル基を含むことが予想されるが、6.5～7.2 ppm のフェニル水素の吸収領域には、スチレン-d_8単位中の残存水素による吸収が重なって現われるので、連鎖移動反応によってポリマー鎖に導入されたフェニル基水素の吸収強度を直接定量することは困難であった。そこで、トルエン中 AIBN による重合で得たポリ(スチレン-d_8)のフェニル基の残存水素の吸収と Figure 2.3 (A) のスペクトルとを比べることにより、末端フェニル基の吸収強度を見積った。

p-シメン中での重合で得られたポリマーには、1.19 ppm に p-シメン断片のイソプロピル基のメチル水素による二重線が、2.83 ppm には同じくイソプロピル基のメチン水素の多重線が、また 2.19 ppm にはベンゼン環に結合したメチル水素の吸収がそれぞれ認められる。このうち前二者の吸収は他の吸収との重なりが少ないので、これらの吸収強度より p-シメン断片の数を求めた。NMR による定量分析から各ポリマー中の溶媒の断片数を求め、Table 2.4 に示した。比較のため、トルエン中 -78°C での重合で得られたポリマーについての分析結果を併記した。

Table 2.4 ^{1}H NMR analyses of the polymers in Table 2.3

Solvent	Temp. (°C)	Solvent fragment (mmol)	Solvent fragment (mol/mol)[a]
Benzene	30	0.0321	0.22
Toluene	-78	0.0534	0.64
Toluene	30	0.0909	0.64
p-Cymene	30	0.0204	0.23

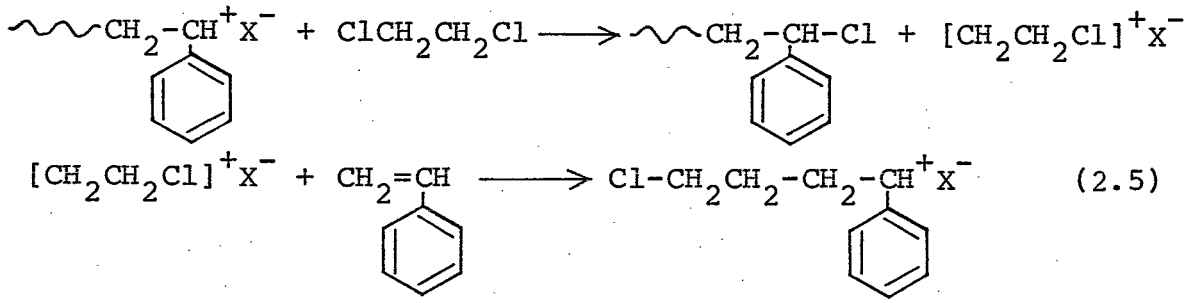
a. Represents the number of fragments per polymer molecule.

トルエン中、30°C での重合で生成したポリマーには 1分子に 0.64個のトルエン断片が含まれており、-78°C での重合の場合と同じ結果であった。ベンゼンおよび p-シメン中の重合で得たポリマー中の溶媒断片の数はこれより少なく、トルエンより

も連鎖移動が起こり難いことがわかる。

2.3.3 二塩化エチレン中の重合

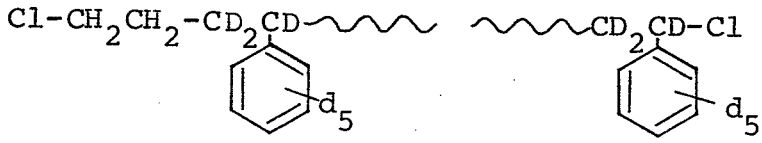
Plesch[1]は二塩化エチレンをはじめ臭化エチル、臭化イソプロピル等のハロゲン化アルキル中での$TiCl_4$によるスチレンの重合を行ない、反応の動力学およびポリマーの赤外スペクトルによる検討の結果から、これらハロゲン化溶媒が$TiCl_4$の共触媒として働き、ポリマー末端にその断片が導入されると結論した。その後彼らは、脱水を十分に行なった系では重合反応が起らないことから、共触媒説を捨て、ハロゲンイオン移動反応の考えを提案した[7,8]。



(2.5)

一方、Pepperら[9]は硫酸を開始剤とする二塩化エチレン中でのスチレンの重合において種々の化合物に対する移動定数比を求めているが、ハロゲン化アルキルでは移動反応が起らないという結果を得ている。

もしハロゲンイオン移動反応が起るとすれば、スチレン-d_8を二塩化エチレン中で重合して得られるポリマーの開始末端および停止末端の構造はそれぞれ(2.A)および



(2.A) (2.B)

(2.B)のようになる。この末端クロロメチル基水素のNMRシグナルは他の吸収から十分区別し得るはずである。そこで$TiCl_4$を開始剤として二塩化エチレン中30℃

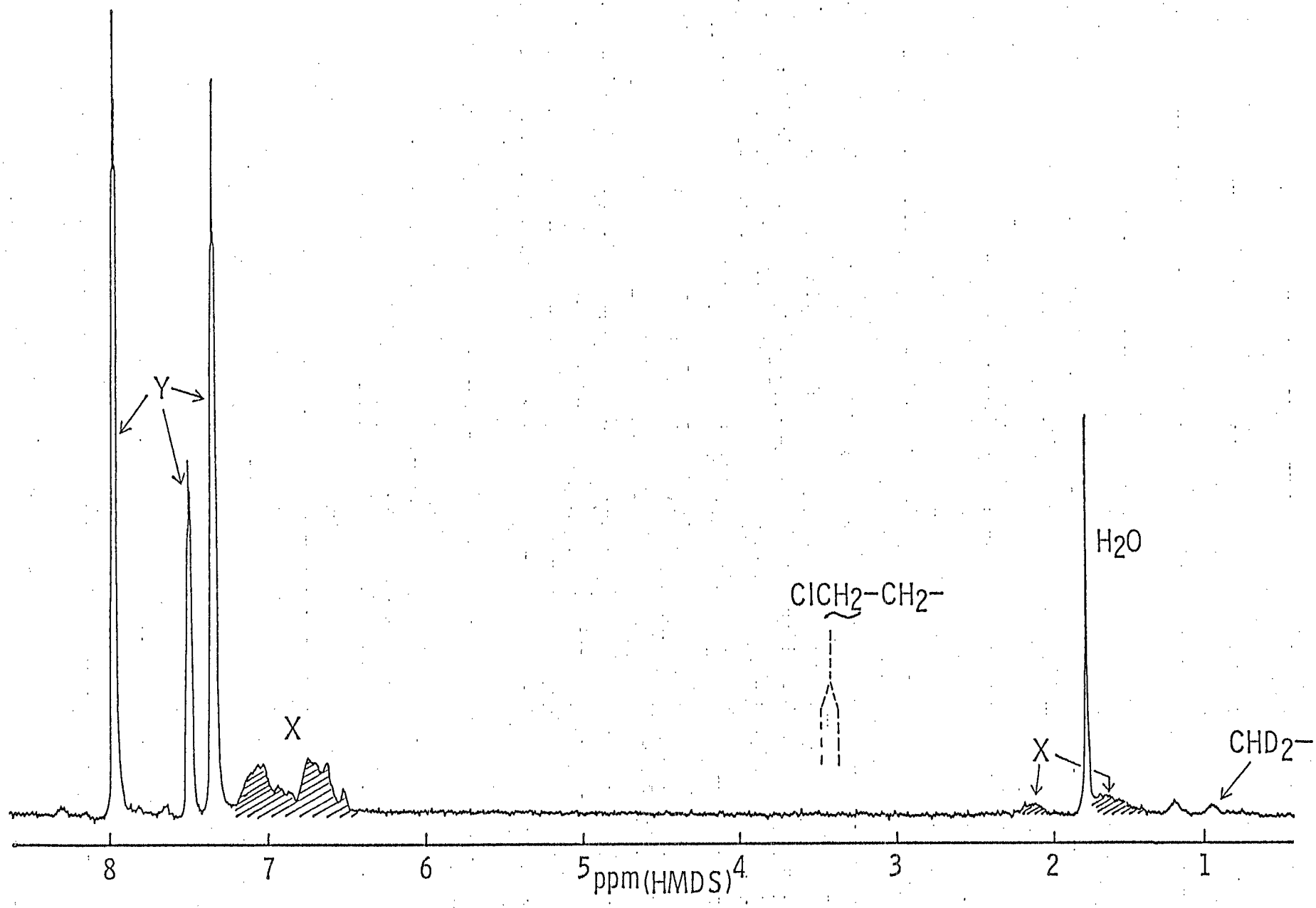
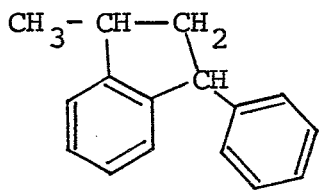


Figure 2.3 ^{1}H NMR spectrum of poly(styrene-d_8) prepared in 1,2-dichloroethane with $TiCl_4$ at 30°C. X and Y:Signals due to the residual protons in the styrene-d_8 and nitrobenzene-d_5, respectively.

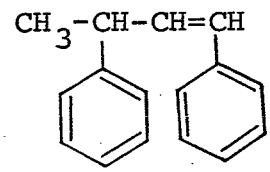
でスチレン-d_8を重合させた。ポリマーの収率は73.4%，数平均分子量は6900であった。得られたポリマーの^{1}H NMRスペクトルをFigure 2.3に示す。クロロメチル基水素はおよそ3.5 ppm付近に吸収を示すと予想されるが、この領域には相当する吸収は全く認められなかった。

2.3.4 ポリマーの^{13}C NMRスペクトル

これまでに述べたスチレン-d_8の重合と同じ条件でスチレンを重合させ、生成ポリマーの^{13}C NMRスペクトルを測定し、ポリマーの末端構造を調べた。Figure 2.4(A)には、^{1}H NMRから末端にトルエン残基を含むことが明らかになったトルエン中-78°C、$TiCl_4$による重合反応で生成したポリマー(A)のスペクトルを示した。Figure 2.4(B)は、二塩化エチレン中30°Cで$TiCl_4$開始剤とする重合で得られたポリマー(B)のスペクトルである。また、インダン型末端構造のモデルとして、スチレンのインダン型2量体(2.C)のスペクトル(Figure 2.4(C))を測定した。なおこの試料には約10%の鎖状2量体(2.D)が



(2.C)



(2.D)

含まれている。

(A),(B)両ポリマーのスペクトルにみられるモノマー単位以外の吸収のいくつかについて化学シフトを調べ、その帰属とともにTable 2.5に示した。この表には、ピークの帰属の参考にしたインダン型2量体の吸収の一部およびMonnerieら[10]が報告しているスチレン4量体(両端はメチル基)の末端メチルおよびメチン炭素の化学シフトを掲載した。

ポリマー(A)および(B)のスペクトルに共通して認められる20.8~23.71 ppmのピーク群は、Monnerieらの報告しているスチレンオリゴマーの末端メチル炭素の吸収領域(20.9~23.8 ppm)とよく一致していることから、ポリマーの開始末端のメチル炭素に帰属

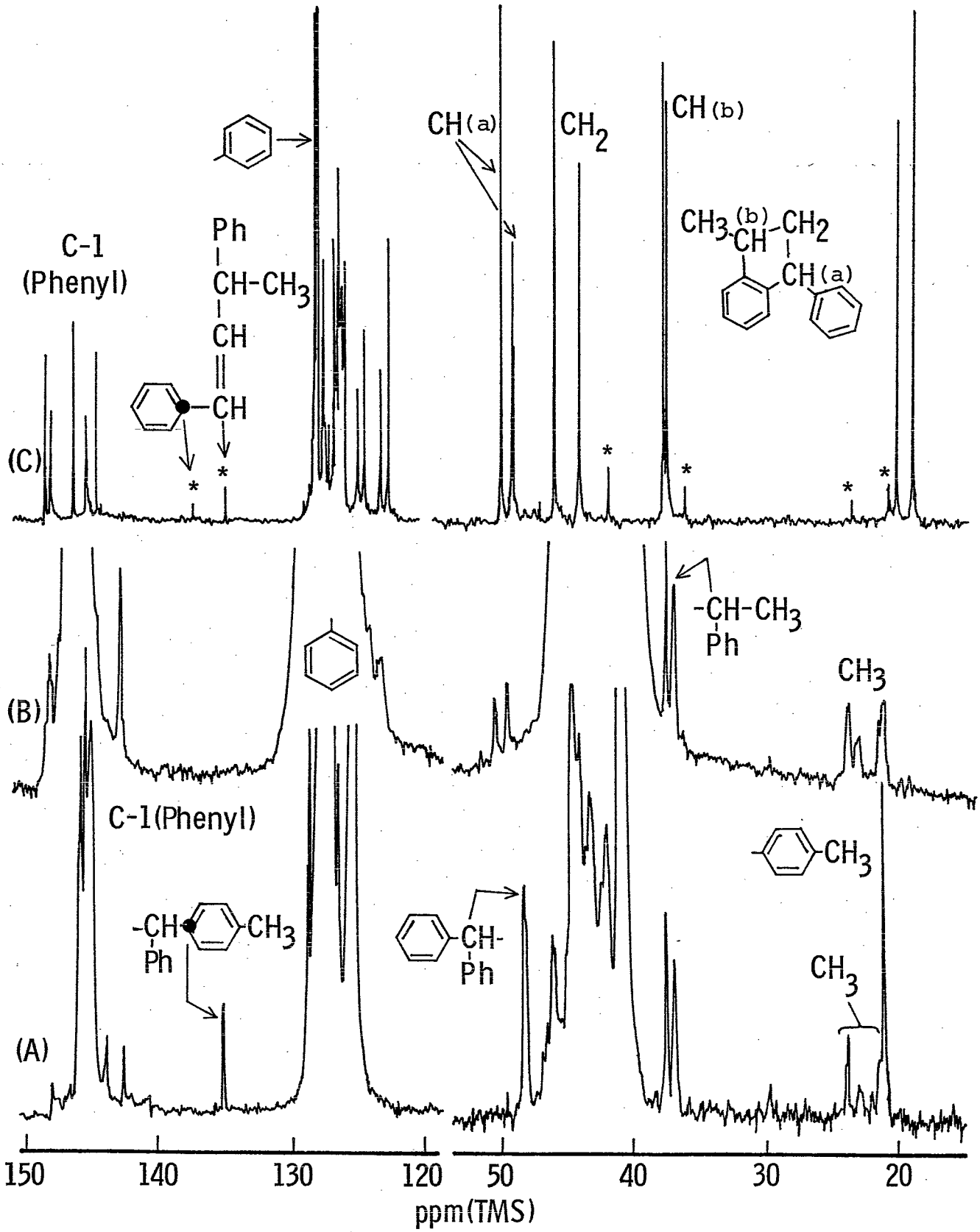


Figure 2.4 ^{13}C NMR spectra of polystyrenes prepared with $TiCl_4$ in toluene(A) and in ethylene dichloride(B), and 1-methyl-3-phenylindane(C). (Chloroform-d_1, 55°C)

Asterisked peaks in (C) are due to 1,3-diphenylbutane.

Table 2.5 ^{13}C chemical shifts (ppm) of terminal groups in the polymers and of model compounds

	CH_3-CH-	CH_3-CH-	CH_3-	CH-$_3$	-CH- CH_3	CH	-CH=CH	-CH=CH-
Polymer(A)[a]	21 23.71	36.91 37.51	20.86	135.28	48.24	—	—	—
Polymer(B)[b]	21 23.71	36.90 37.50	— —	—	—	49.71 50.65	—	—
Dimer[c]	19.31 20.52	44.65 46.49	—	—	—	49.65 50.63	134.91	137.39
Oligomer[d]	20.9 23.8	36.8 37.5	—	—	—	—	—	—

a. Prepared in toluene with $TiCl_4$ at -78°C.

b. Prepared in ethylene dichloride with $TiCl_4$ at 30°C.

c. 1-Methyl-3-phenylindane (containing 10% of 1,3-diphenylbutene).

d. Literature data of L. Monnerie et al.[10].

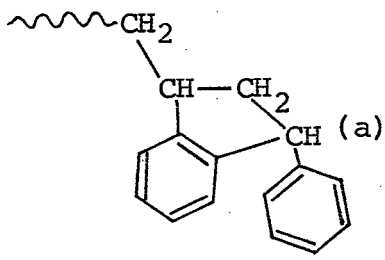
することができる。ただし、ポリマー(A)のスペクトルの20.86 ppmの鋭いピークは後に述べるようにトルエン残基のメチル炭素によるものである。また、この開始末端メチル炭素が数本のピークに分裂するのは、立体規則性の違いを反映したもので、Monnerieらは、4量体オリゴマーについてテトラドによる帰属を試みている。従って、ポリマー(A)および(B)のより S/N 比の大なるスペクトルが得られれば、これらの吸収から生長反応の開始初期における立体規則性を求めることも可能であろう。

36.91および37.57 ppmの吸収は末端メチル炭素に結合したメチン炭素によるもので、4量体モデルでは36.8および37.5 ppmに吸収を示す。20.86および48.24 ppmの吸収はポリマー(A)のスペクトルのみに認められるもので、前者は、p-キシレンのメチル炭素の化学シフト(20.90 ppm)[11]に近いことから、先にも述べたように溶媒連鎖移動反応によってポリマー末端に導入されたトルエン残基のメチル炭素によるものと考えられる。またo-キシレンのメチル炭素の化学シフトは19.60 ppm[11]で、p-キシレンのそれとは十分区別し得ることから考えて、このポリマー末端のトルエン残基はほぼパラ置換体のみであると思われる。

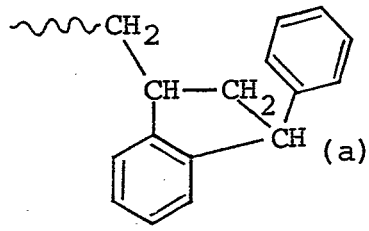
一方、48.24ppmの吸収はその強度がこのメチル炭素の吸収強度に近いこと、またポリマー鎖中のメチン炭素より低磁場にあることから、これをトルエン残基に結合したメチン炭素に帰属した。

ポリマー(A)のスペクトルの135.28 ppmの吸収は、p-キシレンのベンゼン環の四級炭素の化学シフト(134.50ppm)[11]に近いことから、やはり末端のトルエン残基によるものと考えられる

ポリマー(B)のスペクトルには、49.71および50.65 ppmにピークが現われている。この2本のピークは、インダン型2量体のメチン炭素(a)の吸収位置に近く、このポリマーの末端にはインダン構造が存在していることを示すものと考えられる。このピークが2本になっているのは、インダン骨格の5員環上のシス-トランス異性体が存在するためである。

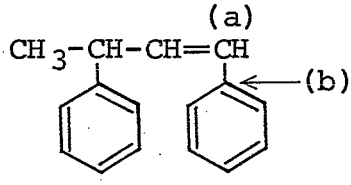


trans-(2.E)



cis-(2.E)

鎖状2量体(2.D)のビニル炭素(a)およびこれに結合したフェニル基の炭素(b)の吸収はそれぞれ134.91および137.39ppmに現われる(Figure 2.5(c))。ポリマー(B)はこの領域に吸収を示さないことから考えて、二塩化エチレン中の重合で得られたポリマーの末端は主にインダン構造になっており、Scheme 2.1に示したように、モノマー移動反応で生成したものであると考えられる。



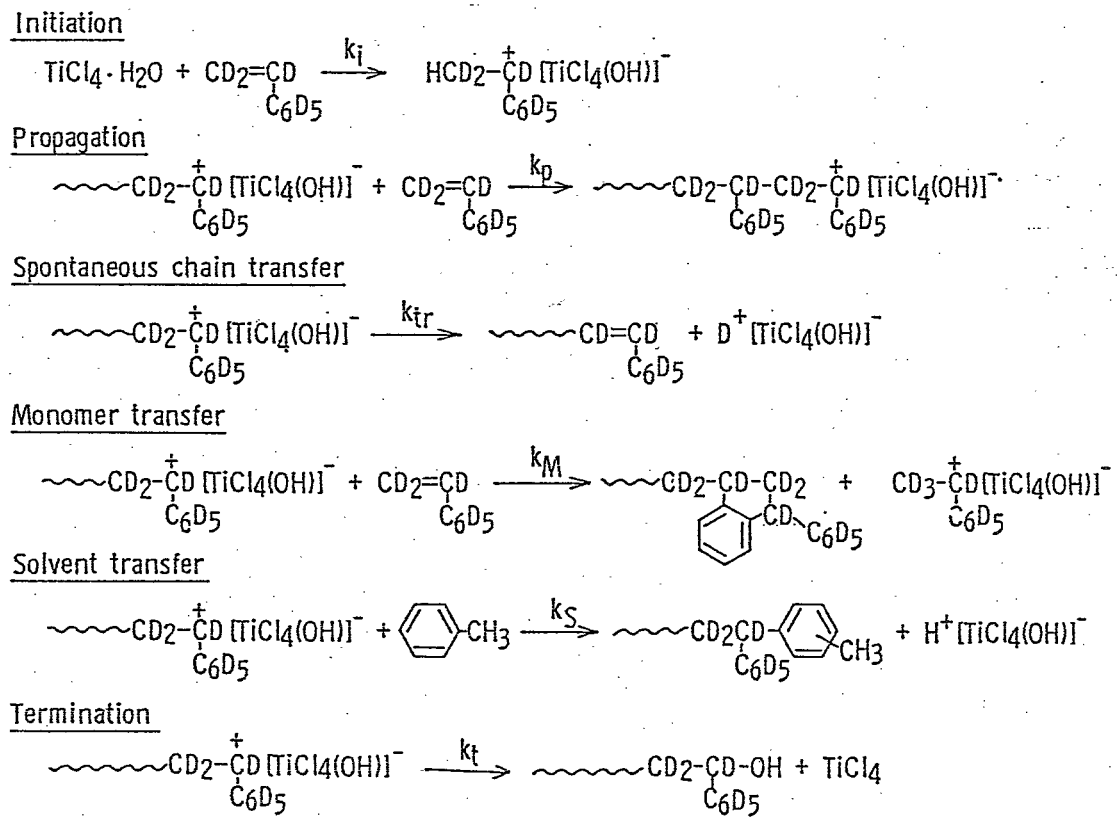
(2.D)

2.4 考察

2.4.1 芳香族溶媒への連鎖移動

スチレン-d_8をトルエンをはじめとする3種の芳香族溶媒中で重合させて得たポリマーの末端には、それぞれの溶媒の残基が含まれていることが明らかになった。ポリマー1分子中の溶媒残基の数から溶媒への連鎖移動定数比を求めることができる。トルエン中、$TiCl_4$を開始剤に用いたスチレン-d_8の重合で起りうる反応には次のようなものが考えられる。

Scheme 2.1 Cationic polymerization of styrene-d_8 with $TiCl_4$



このうち自己停止反応(termination)および自己移動反応(spontaneous chain transfer)はモノマー移動反応(monomer transfer)および溶媒移動反応(solvent transfer)に比べて十分遅いことが知られている[12]。そこで生長カチオンからポリマー分子が生成する反応をモノマーおよび溶媒への移動反応のみと考えることにする。モノマー濃度が$[M]_0$から$[M]_f$まで変化する間に生成するポリマーの平均重合度$\bar{P}$は、モノマー濃度[M]において生成するポリマーの重合度をPとすると次式で

与えられる。[13]

$$\overline{P}=\int_{[M]_0}^{[M]_f} dM \Big/ \int_{[M]_0}^{[M]_f} (1/P)\,dM \qquad (2.6)$$

ただし $1/P=k_M/k_P + k_S[S]/k_P[M] + k_{tr}/k_P[M]$ (2.7)

先にも述べたように k_{tr} は k_M や k_S に比べて十分小さいので、(2.7)式の右辺第3項を無視すると、(2.6)式より(2.8)式が得られる。

$$1/\overline{P} = k_M/k_{tr} + k_S[S]/k_P[M]^* \qquad (2.8)$$

ただし $[M]^* = ([M]_0-[M]_f) / (\ln[M]_0-\ln[M]_f)$ (2.9)

(2.8)式を変形して(2.10)式を得る。

$$1/\overline{P} = k_M/k_P\cdot(1+k_S[S]/k_M[M]^*) \qquad (2.10)$$

(2.10)式中で、$k_S[S]$ と $k_M[M]^*$ の比は、溶媒への移動反応で生成したポリマーとモノマー移動反応で生成するポリマーの分子数の比に等しくなる。例えば、Table 2.2の $TiCl_4$ による重合では $k_S[S]/k_M[M]^* = 64/36$ である。この値とポリマーの重合度よりモノマー移動定数比 k_M/k_P が、また、この値と $[S]/[M]^*$ の値から k_S/k_M が求められる。両者の積をとると溶媒移動定数比 k_S/k_P がわかる。結果をTable 2.6に示す。

$$k_S/k_P = (k_M/k_P)\cdot(k_S/k_M) \qquad (2.11)$$

k_M/k_P は開始剤の違いによって変化し、$TiCl_4 > EtAlCl_2 > BF_3{\cdot}OEt_2$ の順に小さくなった。これは開始剤の酸性の強さと同じ順序である。トルエンとほぼ同じ誘電率を有するベンゼン中で動力学的方法により求められた k_M/k_P は $TiCl_4$ による重合では 2.00×10^{-2}, $BF_3{\cdot}OEt_2$ では 0.82×10^{-2} で、[12] 本研究で得られた値とよく一致している。

Table 2.6 Estimation of rate constants for propagation, solvent transfer and monomer transfer reactions in the polymerization of styrene-d_8 in toluene

No.	Initiator	[S]	$[M]_0$	$[M]_f$	$[M]^{*a}$	$k_S[S]/k_M[M]^*$	k_S/k_M	k_M/k_P	k_S/k_P
1	$TiCl_4$	8.49	0.725	0.487	0.598	1.78	0.125	0.023	0.0029
2	$EtAlCl_2$	8.34	0.712	0.469	0.582	2.45	0.171	0.016	0.0027
3	BF_3OEt_2	8.26	0.880	0.477	0.658	5.25	0.418	0.0072	0.0030

a. $[M]^* = ([M]_0 - [M]_f)/(\ln[M]_0 - \ln[M]_f)$

Table 2.7 Estimation of rate constants for propagation, solvent transfer and monomer transfer reactions in the polymerization of styrene-d_8 in several aromatic solvents at 30°C

Solvent	[S]	$[M]_0$	$[M]_f$	$[M]^{*a}$	$k_S[S]/k_M[M]^*$	k_S/k_M	k_M/k_P	k_S/k_P
Benzene	9.79	0.870	0.210	0.464	0.285	0.014	0.037	0.0005
Toluene	8.17	0.870	0.280	0.520	1.80	0.115	0.018	0.0023
p-Cymene	5.55	0.870	0.334	0.560	0.299	0.030	0.028	0.0009

a. $[M]^* = ([M]_0 - [M]_f)/(\ln[M]_0 - \ln[M]_f)$

一方 k_S/k_p の値は、本研究と同じ条件での値は報告されていないが、四塩化スズによる30℃での重合におけるトルエンへの移動定数は 1.10×10^{-2}[4]、また0℃では 0.88×10^{-2}[2]と報告されている。本研究で求めた k_S/k_p は $0.27\sim0.30\times10^{-2}$ で開始剤によらずほぼ一定で、また後に述べるように温度による影響もあまり大きくない。

k_M/k_p が開始剤によって変化するのに対して k_S/k_p は一定であった。生長反応と溶媒移動反応はともに単純な2分子反応であるのに対し、モノマー移動反応は Scheme 2.1 に示したように前末端モノマー単位のベンゼン環への置換反応という分子内反応とその後のモノマーとの2分子反応とが複合したものである。従って、上述の結果は開始剤に由来する対イオンの変化が生長反応と溶媒移動反応に与える影響がほとんど同じであるのに対して、分子内反応の過程を含むモノマー移動反応では、これらとは事情が異なることを意味している。次に述べるように、モノマー移動反応の活性化エネルギーが生長反応のそれより高いために、開始剤の酸性が高くポリマーカチオンの反応性の高い方がモノマーへの移動反応を起し易いものと考えられる。

トルエン中、$TiCl_4$ による重合を−78℃と+30℃で行なった結果を比較すると、k_S/k_p, k_M/k_p とも高温の方がやや小さな値になっており、移動反応の方が生長反応より活性化エネルギーが少し大きいと考えられる。二塩化エチレン中 $TiCl_4$ によるスチレンの重合について求められたモノマー移動反応と生長反応の活性化エネルギーの差は 3.3 kcal/mol[14] で、この結果と対応する。おそらく、移動反応では H^+ の脱離過程を含むためであろう。

ベンゼン, トルエン, p-シメンに対する移動定数比は、それぞれ 0.0005, 0.0023, 0.0009 で、ベンゼン < p-シメン < トルエンの順に大きくなった。これらの値は、東村ら[4]が四塩化スズを開始剤とする系で動力学的に求めた値（ベンゼン; 0.0022, p-シメン; 0.0084, トルエン; 0.011）に比べて全般に小さな値であったが、その順序は一致している。この順序はメチル基あるいはイソプロピル基の電子供与性とその立体障害によって説明されている。[5]

2.4.2 二塩化エチレン中の重合

$TiCl_4$を開始剤として二塩化エチレン中30℃でスチレン-d8を重合させて得たポリマーの^1H NMRスペクトルには、二塩化エチレンの残基のクロロメチル基の吸収は認められなかった。この結果は、これまで明確でなかったハロゲンイオン移動反応[61]の可能性を否定するものである。従って、この重合系では溶媒移動反応は重要でなく、モノマー移動あるいは自己移動反応によってポリマーが生成しているものと考えられる。^{13}C NMRスペクトルの解析からこのポリマーの末端には二重結合はほとんど認められず、主にインダン構造が存在することが明らかになり、この重合系ではモノマー移動反応が重要であることが裏付けられた。

以上述べたように、本章ではスチレンのカチオン重合における連鎖移動の問題を重水素化モノマーを用いる方法によって解明した。この方法においては、生長カチオンとの反応によってポリマー末端に結合した溶媒の残基を^1H NMRによって直接捉え、これを定量することによって、動力学によらず直接的に連鎖移動定数を求めることができた。また、溶媒への移動反応の起らない二塩化エチレン中の重合についても、^{13}C NMRスペクトルの解析から、末端にインダン構造を含むポリマーが生成することがわかった。

第2章 引用文献

1) P. H. Plesch, J. Chem. Soc., 1653, 1659, 1662(1953)
2) C. G. Overberger, G. F. Endres, A. Monaci, J. Am. Chem. Soc., 78, 1967(1956)
3) C. G. Overberger, G. F. Endres, J. Polym. sci., 16, 283(1955)
4) 東村 敏延, 岡村 誠三, 高化, 13, 397(1956)
5) a. H. Hasegawa, T. Higashimura, Polymer Prep., 28(5), 686(1979)
   b. T. Higashimura, M. Hiza, H. Hasegawa, Macromolecules, 12, 217, 1058(1979)
6) P. H. Plesch ed., "The Chemistry of Cationic Polymerization", Pergamon Press, New York(1963) p.241.
7) P. H. Plesch ed., ibid. p. 294.
8) W. R. Longworth, P. H. Plesch, P. P. Rutherford, Proc. Chem. Soc., 68(1960)
9) D. H. Jenkinson, D. C. Pepper, Proc. Roy. Soc., A263, 82 1961)
10) B. Jasse, F. Laupretre, L. Monnerie, Makromol. Chem., 178, 1987(1977)
11) E. Breitmaier, G. Haas, W. Voelter, "Atlas of Carbon-13 NMR Data", Heydon&Son Ltd.(1979)
12) Y. Sakrada, T. Higashimura, S. Okamura, J. Polym. Sci., 33, 496(1958)
13) G. V. Schluz, G. Harborth, Makromol. Chem., 1,104(1947)
14) P. H. Plesch ed., literature 6), p.285.
15) 東村 敏延, 米沢 貞次郎, 福井 謙一, 岡村 誠三, 高化, 13, 431(1956)

第3章 メタクリル酸メチルのブチルリチウムによるアニオン重合
〔I〕トルエン中の重合

3.1 緒言

極性ビニルモノマーのアニオン重合では一般にモノマーと開始剤の反応様式が複雑[1]で、いくつもの初期反応が考えられ、その個々の反応が重合反応とどのように結び付くのかを知ることは極めて困難である。また、生長反応の速度論的な取扱いにおいても炭化水素モノマーのアニオン重合の場合ほど明瞭な結果を与えないことが多い。

メタクリル酸メチル(MMA)のアニオン重合に関する研究は、その重合体の立体規則性の定量法[2]が早くから確立されていたこともあってかなりの数にのぼる[3]が、最も一般的なアニオン開始剤の一つであるブチルリチウム(BuLi)による重合の反応機構についても未解決な点が数多く残されている[4]。すなわち、

(1) BuLiのMMAへの攻撃は反応開始後極めて短時間で終了すること[5,6]

(2) BuLiはモノマーのオレフィン二重結合と同時にカルボニル基とも反応し、リチウムメトキシドが生成すること[6~8]、

(3) 多量のオリゴマーが重合の初期に生成すること[8,9]、

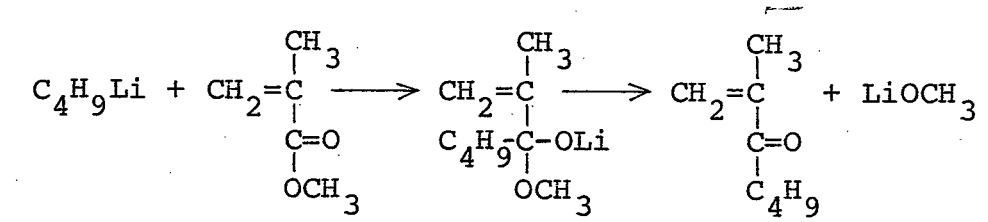
(4) 重合系にブタンが生成すること[10]、

(5) 開始剤効率が低く、BuLiの物質収支が明らかでないこと[5]、

(6) 生成ポリマーが幅広い分子量分布を有すること[4]、

等々の事実が知られていた。

BuLiが重合の初期に反応して消滅してしまうという(1)の事実は、一見この重合が迅速開始系であることを示しているように思われるが、そうすると(6)の分子量分布の結果と矛盾する。Wiles, Bywater[7,8]は重合系中にリチウムメトキシドが生成することを見出し、BuLiがMMAのカルボニル基にも付加して次式にみられるブチルイソプロペニルケトン(BIPK)が生成すると考えた。

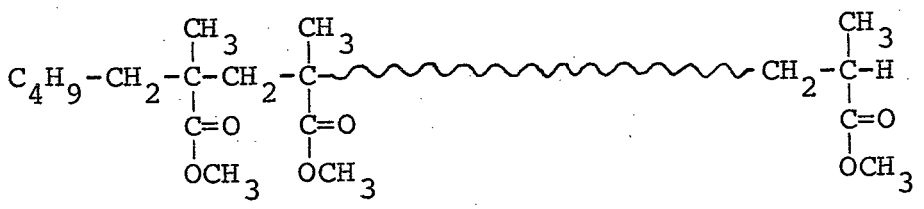


(3.1)

ところが川端、鶴田[10]は、MMAとBuLiの反応生成物中の低分子化合物を調べて上記の生成物であるBIPKおよびこれに由来する化合物の生成量はWiles, Bywaterの示したリチウムメトキシドの定量値を大きく下回り、特に無極性溶媒中の反応ではBIPKはほとんど検出されないことを報告した。また川端らは同時に、この系で多量のブタンが生成することを見出し、BuLiの多くがモノマーのメタル化反応に費やされるものと考えた。

(3)のオリゴマー生成の原因としては、末端アニオンが分子内のカルボニル基を攻撃して環状ケトンを生成し失活してしまうためであるとする説がGlusker ら[9]により提案されているが、実験的根拠はない。

またこれまでの研究ではポリマーの構造は次のようなものであることを前提としているが、これが正しいかどうかは全く検討されていない。



(3.A)

重合反応生成物中の開始剤断の構造とその量を求め、ポリマーおよびオリゴマーの正確な構造を知ることは、BuLiの物質収支を明らかにし、反応機構を解明する上で重要な基礎を与えるはずである。このような観点から、まずトルエン中で全重水素化メタクリル酸メチルを水素を有する通常のBuLiを用いて重合させ、生成ポリマーおよびオリゴマー中のブチル基の量およびその結合状態を^{1}H NMRスペクトルによって明らかにした。また通常のMMAを同条件で重合させて得たオリゴマーを

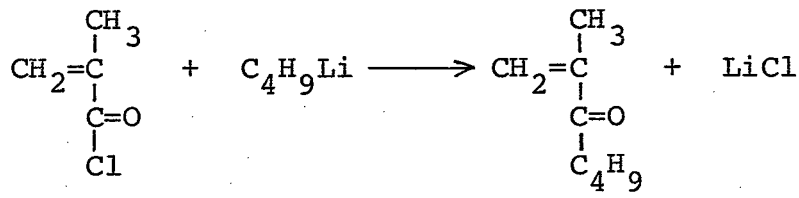
分子量で分別し、各成分のマススペクトルを測定することにより、その構造を決定した。さらに、生成重合体の熱分解生成物の分析、リチウムメトキシドおよびブタンの生成量の分析結果などをもとに、本重合の反応機構を明らかにした。

3.2 実験

3.2.1 試剤

重水素化メタクリル酸メチル(MMA-d_8)は、第1章に述べたように、アセトン-d_6から合成したアセトンシアノヒドリン-d_7とメタノール-d_4を硫酸中で反応させて合成した[11]。得られたMMA-d_8は、CaH_2上で撹拌して微量の水分を除き、さらにCaH_2上に真空蒸溜し、重合に使用する直前に再度真空蒸溜したものを用いた。

ブチルイソプロペニルケトン(BIPK)は、メタクリル酸塩化物とBuLiをエーテル中−78℃で反応させて得た。



メタクリル酸塩化物 203.35g に乾燥エーテル 720ml を加え −78℃に冷却し、これに BuLi のヘプタン溶液 960ml (1.60 mol) を撹拌下に 11時間にわたって滴下し、滴下終了後さらに1時間撹拌を続けた。反応混合物を飽和塩化アンモニウム水溶液中に注ぎ入れ、有機層を分離し、これを水、5%水酸化ナトリウム水溶液、水の順に洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。エーテルを溜去した後、残溜分を減圧蒸溜して粗生成物 51.98g を得た。bp. 28〜70℃/14〜14.5 mmHg。これを減圧下に精溜して、純度 99.91% の溜分 22.37g を得た。bp. 56.5℃/14 mmHg ; n_D^{20} 1.4363 ; 元素分析値 C:75.92%, H:11.18% ($C_8H_{14}O$に対する理論値 C:76.14%, H:11.18%)。

^1H NMR (10% 四塩化炭素溶液, 35℃、TMS基準)

$-CO-CH_2CH_2CH_2\underline{CH_3}$	0.92 ppm	(t, 3.0H)
$-CO-CH_2\underline{CH_2}\underline{CH_2}CH_3$	1.4 ppm	(m, 4.1H)
$-CO-\underline{CH_2}CH_2CH_2CH_3$	2.60 ppm	(t, 2.0H)

$=C_1-CH_3$	1.83 ppm (m, 3.0 H)
$CH_2=$	5.64, 5.84 ppm (m, m, 2.0 H)

メタクリル酸塩化物は、メタクリル酸と三塩化リンから合成した。[12]

BuLiは、チーグラーの方法[13]により、金属リチウムと塩化ブチルをアルゴン気流下、ヘプタン中で反応させて合成した。

1,1-ジフェニルヘキシルリチウムは、トルエン中40°Cで1,1-ジフェニルエチレンとBuLiを3日間反応させて得た。

MMAは、市販品を常法により精製後、CaH_2上で攪拌し、これをCaH_2上に真空蒸溜してそのまま窒素下−20°Cで保存したものを使用直前に真空蒸溜して重合に用いた。

トルエンおよびヘプタンは、それぞれ常法により精製したものを金属ナトリウムで乾燥し、さらにBuLiを加え、真空蒸溜して使用した。

エーテルは、常法により精製後、金属ナトリウムで乾燥した。

3.2.2 重合

重合反応は、乾燥窒素気流下、ガラス製重合管中で第2章に述べた操作に従って行なった。所定時間後、少量のメタノールを加えて反応を停止し、反応混合物を多量のメタノール中に注ぎ入れてポリマーを沈澱させた。一夜放置後、ポリマーを沪別しメタノールで洗浄後、50°Cで減圧乾燥した。沪液と洗液を合せて減圧下に濃縮し、残渣をベンゼンに溶解させ、少量の不溶物を沪別したのち、ベンゼン溶液より、凍結乾燥によってオリゴマーを回収した。

3.2.3 オリゴマーの分別

MMA 98 mmolをトルエン100 ml中−78°Cで9.8 mmolのBuLiを開始剤に用いて24時間重合させ、メタノール不溶のポリマー6.30g(64.3%)およびメタノール可溶のオリゴマー3.48g(35.5%)を得た。このオリゴマーをヘプタン

中で還流し、ヘプタン可溶の低分子量部分 0.80g (8.2%) を得た。

日本分光製 FLC-A10 型高速液体クロマトグラフに、排除限界 3000 のポリスチレンゲルを充填した長さ 600 mm, 内径 21.2 mm のカラムを装着し、クロロホルムを溶媒として上で得たヘプタン可溶のオリゴマーを分別した。ポリスチレンゲル充填カラムは東京農工大学、田中康之博士より提供していただいたものである。検知器は、ミツミ科学製 SF-1107 型示差屈折計を用いた。

3.2.4 重合体の熱分解

側管付ガラス製重合管にポリマーあるいはオリゴマーを入れ、約5時間真空にして脱気したのち熔封し、側管部を液体窒素で冷却しつつ試料を300～350℃に加熱して、揮発性分解生成物を側管部に凝縮させ、これをガスクロマトグラフィーで分析した。

ガスクロマトグラム測定条件：液相；PEG 6000 (20%, celite 545),
カラム；3 mm × 300 mm, 温度；128℃, 移動相；ヘリウム (32 ml/min)

3.2.5 リチウムメトキシドおよびブタンの定量

BuLi によりMMAを重合させ、所定時間後、酢酸のトルエン溶液を添加して重合反応を停止し、反応混合物をそのままガスクロマトグラフに注入して、ブタンおよびメタノールの生成量を定量し、メタノールの量をリチウムメトキシドの生成量とした。[8)]

ガスクロマトグラム測定条件：液相；PEG 6000 (20%, celite 545),
カラム；3 mm × 300 mm, 温度；110℃, 移動相；ヘリウム (23 ml/min)

3.2.6 ブタンの GC-MS による分析

BuLi を開始剤として MMA の重合を行ない、所定時間後反応混合物を液体窒素で凍結させ、真空ライン上で減圧下にメタノールあるいはメタノール-d_1

(CH_3OD)を仕込んだ。反応混合物の温度を重合温度に戻した後、低沸点分を真空蒸溜により、液体窒素で冷却した容器に捕集した。得られた低沸点溜分をGC-MS法で分析した。

3.2.7 測定

^1Hおよび^{13}C NMRスペクトルは、日本電子製JNM-FX100型FT-NMR装置を用いて、それぞれ100MHzおよび25MHzで測定した。

^1H NMRスペクトル中の各ピークの水素濃度は、NMR同軸二重試料管法[14]により、第1章に記載した手順で決定した。

NMRスピン-格子緩和時間(T_1)は、反転回復法[15]によって測定した。

数平均分子量は、日立117型分子量測定装置を用いて蒸気圧浸透法により、トルエンを溶媒として60℃で測定した。

FDマススペクトルは、松田型二重収束質量分析器にシリコンエミッターを付して測定した[16]。EIマススペクトルは、日本電子製JNS-01SG-2型質量分析計を用いて測定した。

3.3 結果

3.3.1 重水素化メタクリル酸メチルの重合および生成物の ^1H NMR による分析[17]

MMA-d_8 をトルエン中 -78℃で BuLi を開始剤に用いて重合させ、少量のメタノールを添加して反応を停止した。重合反応混合物をメタノール中に注ぎ入れ、メタノール不溶のポリマーを、また上澄液よりメタノール可溶のオリゴマーを回収した。それぞれの収量、数平均分子量およびこれらより算出した分子数を Table 3.1 に示す。ポリマーとオリゴマーはほぼ同量生成し、両者の収率を合せるとほぼ100%になったが、その分子数の合計は使用した BuLi の分子数の半分にしかならなかった。

Table 3.1 Polymerization of MMA-d_8 with BuLi in toluene at -78°C for 5hr[a]

	Yield		$\overline{M}_n \times 10^{-3}$	
	(g)	(mmol)[b]	VPO[c]	NMR[d]
Polymer	0.295	0.011	26.9	26.8
Oligomer	0.271	0.249	1.09	1.63

a. MMA-d_8 5.2mmol, BuLi 0.50mmol, toluene 10ml.

b. Calculated from the yield and the $\overline{M}_n$(VPO).

c. Vapor pressure osmometry.

d. Estimated by assuming that each molecule has one terminal methine proton.

Figure 3.1 は、ニトロベンゼン-d_5 中 110℃で測定したポリマーおよびオリゴマーの ^1H NMR スペクトルを示したものである。0.79 ppm の吸収は開始剤の BuLi から導入されたブチル基のメチル水素によるものである。2.57 ppm にみられる単一線は、重合停止の際に用いたメタノールから導入された

と考えられる末端メチン水素による吸収である。

2.40 ppmにみられる三重線は、ブチルエチルケトンやブチルイソプロペニルケトン(BIPK)のブチル基の化学シフトおよび吸収パターンとの比較より、ブチルカルボニル基のα-位メチレン水素(-CO-$\underline{CH_2}$-$CH_2CH_2CH_3$)に帰属した。

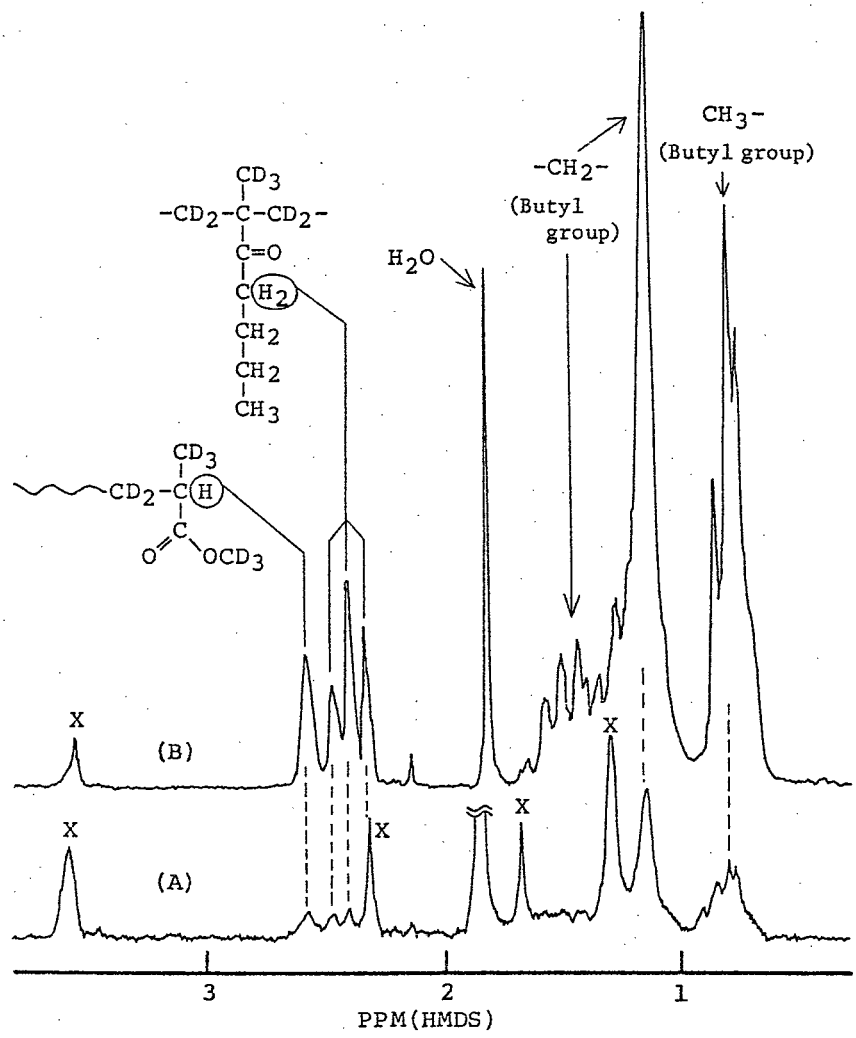


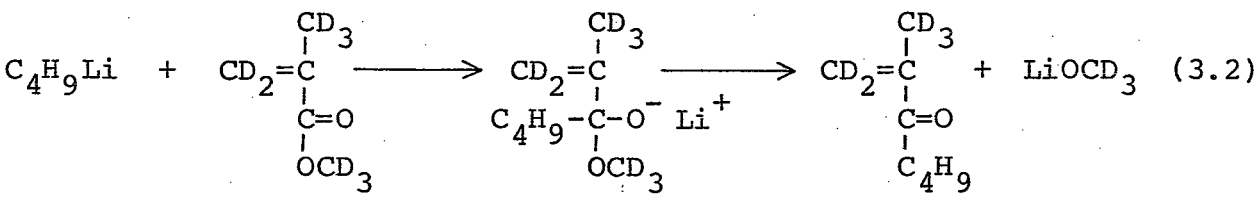
Figure 3.1 ^{1}H NMR spectra of the polymer(A) and oligomer(B) of MMA-d_8 prepared in toluene with BuLi at -78°C.

X: Signals due to the residual protons in the monomer units.

β- および γ- メチレン水素は 1.2～1.5 ppmに複雑な吸収を示すが、1.4 ppm を照射しながらスペクトルを測定すると、2.40 ppm の三重線が単一線になった(Figure 3.2(B))。逆に 2.40 ppmを照射しながら測定したスペクトル(Figure 3.2(C))では、1.2～1.5 ppmの吸収が単純になっている。

クロロホルム-d_1 中で測定したこのオリゴマーの ^{13}C NMRスペクトル(Figure 3.3)には、213.41 ppm にケトンのカルボニル炭素にもとづく吸収が明瞭に認められた。また 3.3.3 節にも述べるように生成重合体の熱分解生成物中に BIPK が含まれていた。これらの結果は上述の ^1H NMRスペクトルの帰属の正しいことを裏付けるものである。

MMA と BuLi の反応はモノマーの C=C 二重結合上で起こるだけでなく、カルボニル基への付加も起こることが知られている[6~8]。この反応では、



$LiOCD_3$ の脱離を伴なって BIPK-d_5 が生成する。ポリマーおよびオリゴマーの ^1H NMR スペクトルにブチルカルボニル基に特徴的な吸収が認められたことは、上記の反応で生成した BIPK-d_5 が MMA-d_8 と共重合して生成重合体中に導入されたことを示すものである。

二重試料管法により、試料中のブチル基, ブチルカルボニル基および末端メチン水素のモル数を求め、その値とポリマーおよびオリゴマーのモル数から、それぞれの1分子中に存在する各基の数を算出した結果を Table 3.2 に示した。なおポリマーのスペクトルでは 2.40 ppm の三重線のうちの1本に MMA-d_8 単位のメチレン基中に一部残存する水素による吸収が重なっているが、

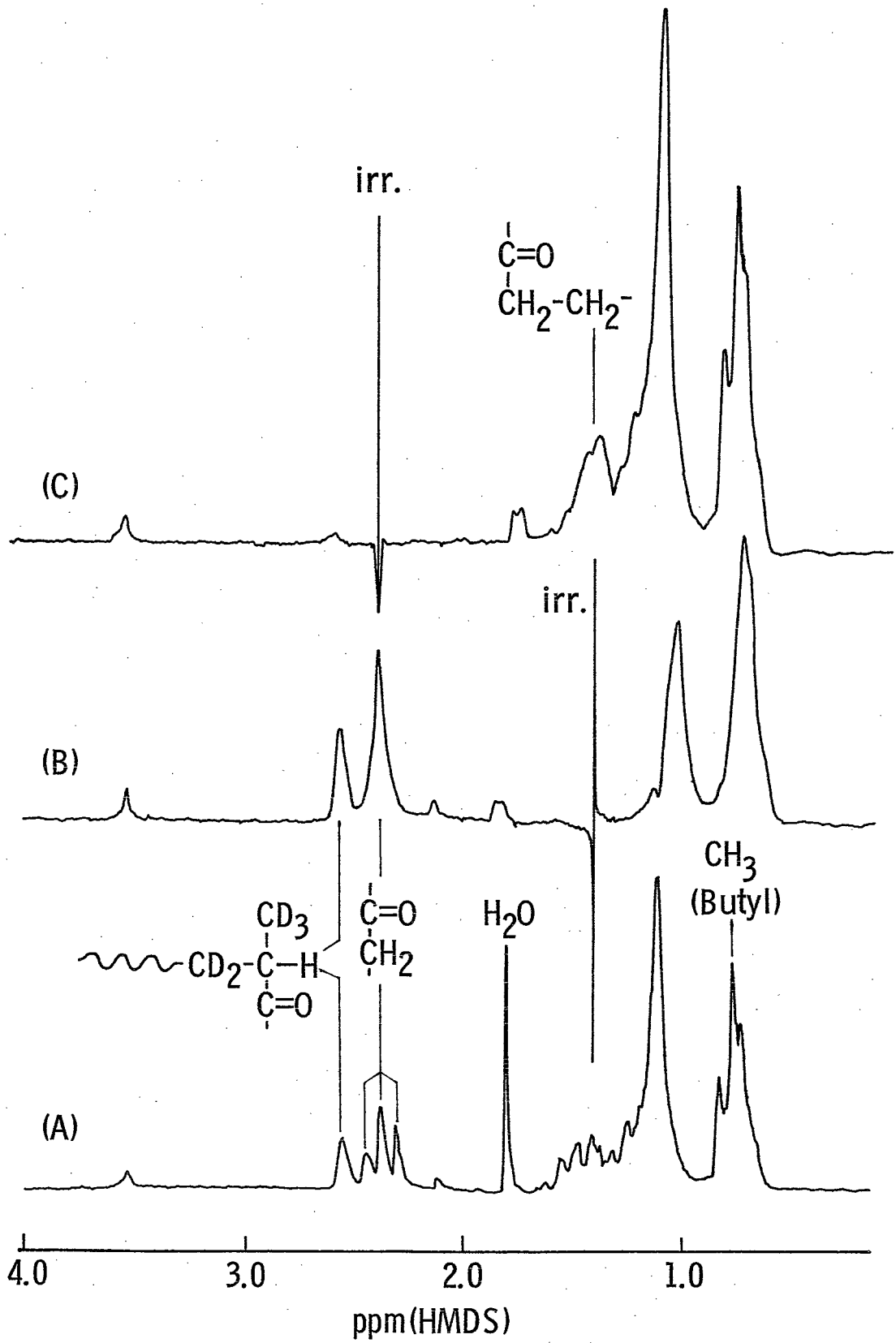


Figure 3.2 Normal(A) and spin-decoupled(B),(C) ^1H NMR spectra of the oligomer of MMA-d_8 prepared with BuLi in toluene at -78°C (Nitrobenzene-d_5, 110°C, 100MHz)

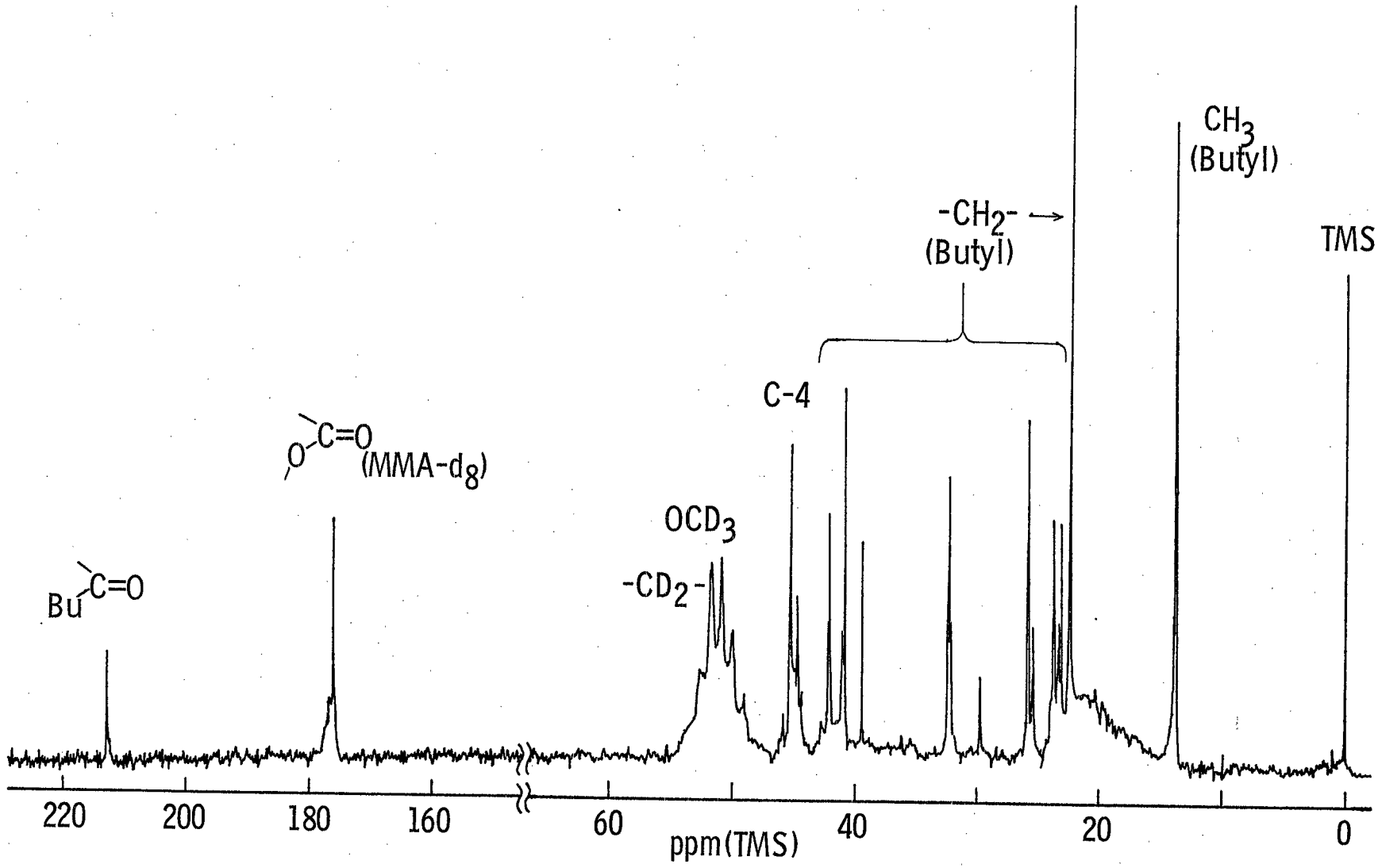


Figure 3.3 ^{13}C NMR spectrum of the oligomer of MMA-d_8 prepared in toluene with BuLi at -78°C (Chloroform-d_1, 55°C, 25.05MHz)

Table 3.2 Analysis of butyl group and terminal methine proton in the polymer and oligomer of MMA-d_8 prepared in toluene with BuLi at -78°C

	C_4H_9-(total)		C_4H_9CO-		Terminal methine	
	mmol	mol/mol[a]	mmol	mol/mol[a]	mmol	mol/mol[a]
Polymer	0.0203	1.9	0.0107	1.0	0.0110	1.0
Oligomer	0.424	1.7	0.182	0.7	0.167	0.7

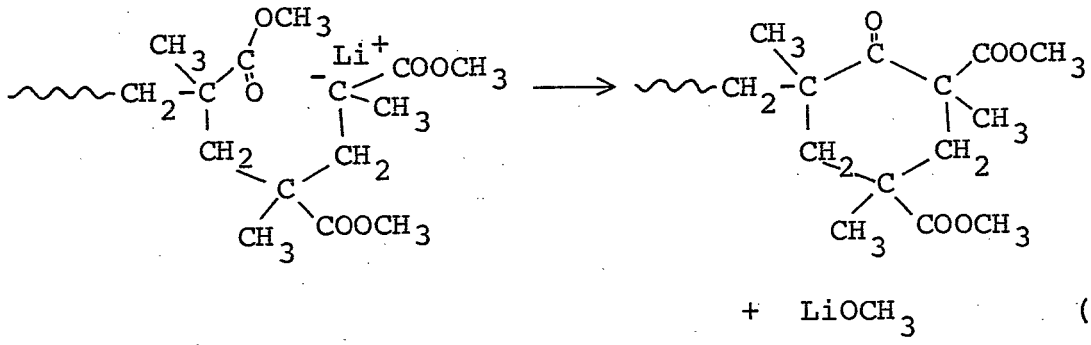
a. Represents the number of butyl group or terminal methine proton per molecule of polymer or oligomer.

この吸収は 1.67ppm の単一線と一対であるので、この吸収の強度を補正することによって、2.40ppm の三重線の強度を求めることができた。

2.40ppm の三重線の吸収強度から求めたポリマー1分子中のブチルカルボニル基の数は 1.0個であった。一方、メチル水素の吸収強度から求めたブチル基の全量は ポリマー1分子あたり 1.9個であった。従って ポリマー1分子に約2個存在するブチル基のうち 1個はブチルカルボニル基によるもので、残り1個は開始反応で末端に導入されたブチル基であると考えられる。

同様にして算出したオリゴマー 1分子中のブチルカルボニル基は 0.7個、全ブチル基は 1.7個で、その差 1.0個は 開始末端のブチル基と考えて妥当な値である。またオリゴマー分子の30%は BIPK単位を含まないことがわかる。

ポリマーおよびオリゴマー中の末端メチン水素の数は それぞれ 1分子あたり 1.0 個および 0.7個であり、ポリマー分子はすべて末端メチン水素を有しているが、オリゴマー分子の30%は末端メチン水素を持たないものであることがわかる。このことは、従来よりオリゴマー生成の原因と考えられていた生長末端の環化反応による停止(3.3)が起こった可能性のあることを示している。



(3.3)

しかしながらオリゴマーの70%は末端メチン水素を有しており、重合停止時においてそのアニオンは停止剤のメタノールと反応しうる活性を保持していたことになり、オリゴマー生成の主因が末端環化による停止のほかにあることは明らかである。

次にBIPK単位のポリマーおよびオリゴマー鎖中における結合位置についての知見を得るため、NMRスピン－格子緩和時間(T_1)を測定した。その結果をTable 3.3に示す。ブチル基のメチル水素および末端メチン水素のT_1は

Table 3.3 ^{1}H spin-lattice relaxation times(sec) of the protons in butyl group and the terminal methine proton measured in nitrobenzene-d_5 at 110°C

	$\underline{CH_3}CH_2CH_2CH_2$-	$CH_3CH_2CH_2\underline{CH_2}CO$-	Terminal methine
Polymer	3.9	1.8	5.1
Oligomer	5.4	2.2	6.1

いずれも5秒前後で、これらがポリマー鎖の末端に存在することを裏付けている。ブチルカルボニル基のメチレン水素(-CO-$\underline{CH_2}$-$CH_2CH_2CH_3$)のT_1は、ポリマー、オリゴマーとも2秒前後で、ポリマー鎖の内部に存在する水素のT_1[18]に

比べて一桁大きい値であった。このことは、このブチルカルボニル基が、ポリマーあるいはオリゴマー鎖の末端あるいはその近傍に結合していることを示すものである。

またBIPK単位が重合過程のどの段階でポリマーおよびオリゴマー中に導入されるのかを知るため、反応の初期に得られる重合体の構造を調べた。トルエン中−78°CでMMA-d_8をBuLiで重合させ、重合開始後10分で反応を停止してポリマーおよびオリゴマーを得た。重合結果ならびにNMR分析の結果をTable 3.4に示す。

Table 3.4 Polymerization of MMA-d_8 in toluene with BuLi at -78°C for 10min[a]

	Yield (g)	$\overline{M_n}$ $\times 10^{-3}$	N[b] (mmol)	C_4H_9(total) (mol/mol)[c]	C_4H_9CO- (mol/mol)[c]	Terminal methine (mol/mol)[c]
Polymer	0.045	14.5	0.0031	2.0	1.0	1.0
Oligomer	0.204	0.84	0.243	1.7	0.7	0.6

a. MMA-d_8 5.2mmol, BuLi 0.52mmol, toluene 5ml.

b Number of molecule.

c. Represents the number of butyl group or terminal methine proton per molecule of polymer or oligomer.

この重合時間ではポリマーの収率は10%に満たず、その重合度も5時間の重合で得られたものの半分程度であるにもかかわらず、ここで得られたポリマーはすでに1分子に1個のBIPKの単位を含んでいた。この事実は、ポリマー鎖中のBIPK単位は重合反応の極く初期にポリマー中に導入されたもので、その開始末端の近くに存在することを示すものである。一方、オリゴマー分子の生成モル数は、重合開始後10分(Table 3.4)ですでに5時間後(Table 3.1)と

ほぼ等しい量に達しており、大部分のオリゴマーは重合反応の極く初期に生成し、それ以後は増加しないことがわかる。またオリゴマー1分子中のBIPK単位の数も等しく、このケトンがオリゴマー鎖に導入されるのもやはり重合の極く初期であることがわかる。

さらに、通常のMMAを同条件で重合させ、10分後に反応を停止して反応混合物をガスクロマトグラフィーで調べたところ、BIPKのピークは用いたBuLiに対して0.5%以下に相当する量しか検知されなかった。このことは、MMAとBuLiの反応で生成したBIPKのほとんどは、この時点でポリマーおよびオリゴマー鎖中に共重合して導入されていることを示すものである。

3.3.2 オリゴマーの分別ならびに構造決定[19]

前節のNMR分析の結果から、ポリマーおよびオリゴマーはそれぞれ1個および0.7個のBIPK単位を含んでおり、T_1の測定値からこの単位が分子鎖の末端あるいは末端近傍に存在することがわかったが、その正確な位置をNMRスペクトルのみから明らかにすることは困難であった。そこでオリゴマーを重合度ごとに分別し、個々のオリゴマーの構造を調べた。

トルエン中−78℃でBuLiを開始剤としてMMAを重合させて得たメタノール可溶のオリゴマーをヘプタンを用いて分別して、より低分子量のオリゴマーを得た。そのGPCクロマトグラムをFigure 3.4に示す。低分子量側から順次各ピークごとに分別し、フラクション1〜9を得た。フラクション1のクロロホルム-d_1中の^{1}H NMRスペクトルにはオレフィン水素の吸収(4.86, 4.94 ppm)が認められ、その他の吸収も、実験の項に述べたBIPKの合成の際に副生したジブチルイソプロペニルカルビノール(3.B)のスペクトルと一致したことから、重合系においてもBIPKのカルボニル基にBuLiが付加してこのアルコールが生成したことがわかる。フラクション2および3のスペクトルにはブチルカルボニル基のメチレン水素による吸収が2.42 ppmに認められ、オリゴマーがBIPK単位

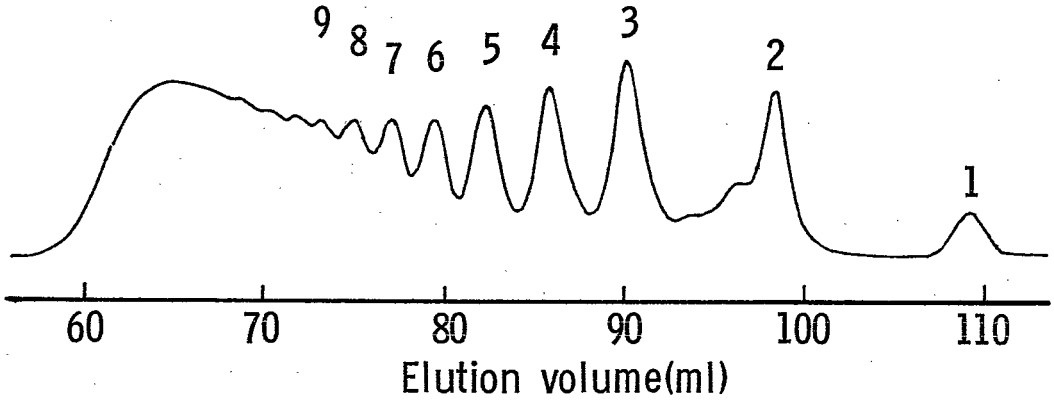
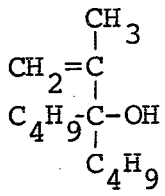


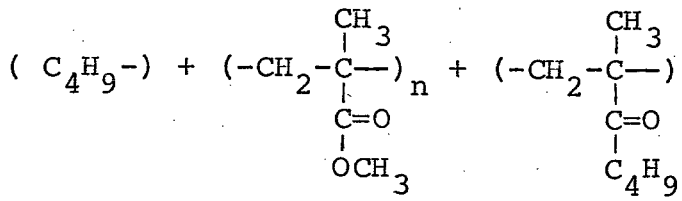
Figure 3.4 GPC chromatogram of the heptane-soluble fraction of MMA oligomer prepared with BuLi in toluene at -78°C



(3.B)

を含むことが確認できた。

フラクション3～5のFDマススペクトルを測定したところ、それぞれ384、484、および584の分子イオンのピークが認められ、かつその同位体ピーク以外のピークは検知されなかった(Figure 3.5)。従って、各フラクションはそれぞれ次に示すような構造単位からなる3, 4および5量体であり、それぞれが

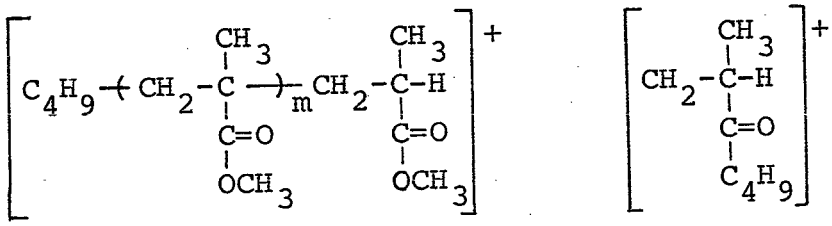


(3.3)

57 + 100n + 126 + 1 = 384 (n=2)
484 (n=3)
585 (n=4)

スペクトル測定に十分な純度で単離されていることがわかる。

次にフラクション2,3および4のEIマススペクトルを測定した。Figure 3.6には一例としてフラクション4のスペクトルを示した。このスペクトルには、特徴的な一連のピーク，M/e = 158, 258, 358，とBIPKの単位にもとづくM/e = 127のピークが認められる。それぞれは次のイオンに相当すると考えられる。



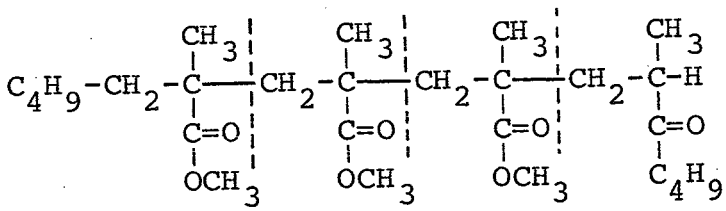
m=0: M/e=158
m=1: M/e=258
m=2: M/e=358

(3.C)

M/e=127

(3.D)

これらのイオンは下に示したように、分子イオンの末端側から順次モノマー単位が脱離して生成したと考えられる。もしオリゴマー中のBIPK単位が、



(3.E)

その停止末端以外の位置にあったとすると、末端からMMA単位が脱離したあとに残るイオンはBIPK単位を含むため、M/e = 184, 284あるいは384のピークが観測されるはずであるが、これに相当するピークはスペクトル中に認められなかった。

フラクション3（分子量384）のEIマススペクトルにはM/e=127, 158および258のピークが、またフラクション2（分子量284）ではM/e=

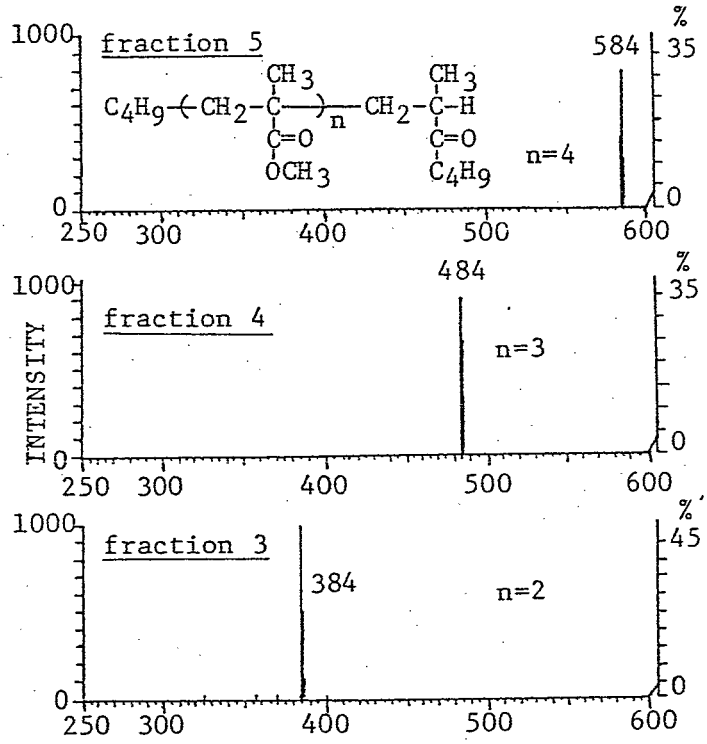


Figure 3.5 FD mass spectra of the MMA oligomers

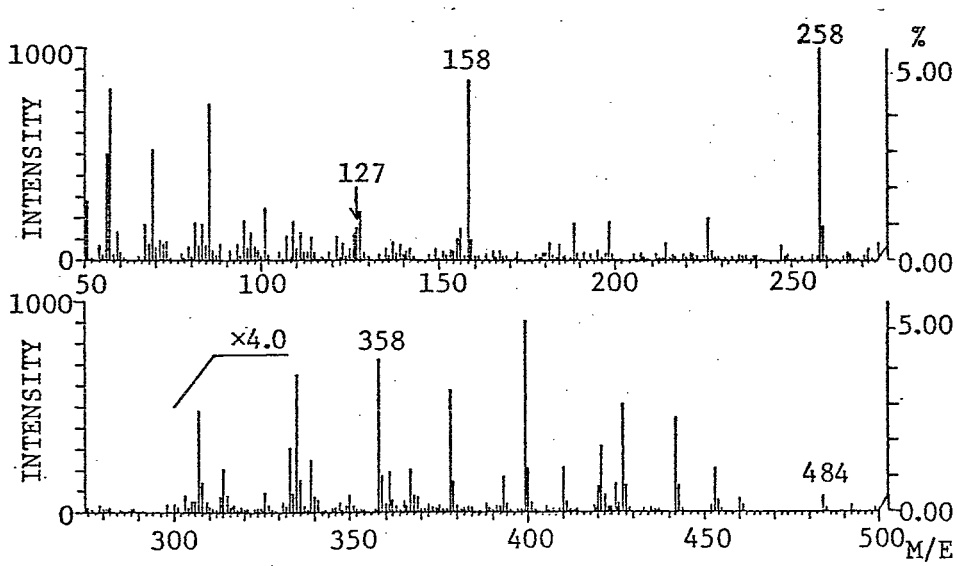
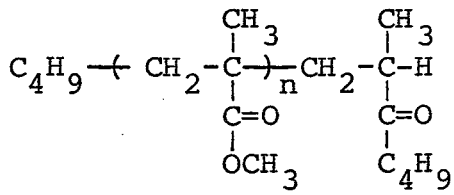


Figure 3.6 EI mass spectrum of the tetramer of MMA

127 および 158 のピークがそれぞれ観測された。

これらの結果は、オリゴマーに導入されたBIPK単位は、その停止末端に結合しており、オリゴマーは下のような構造を有することを示すものである。



(3.F)

3.3.3 生成重合体の熱分解

ポリメタクリル酸メチルは加熱により解重合して高収率でモノマーを与えることが知られている。[20] そこでBuLiによる重合で得られたポリマーおよびオリゴマーの熱分解生成物中にBIPKが含まれているかどうかを調べた。

トルエン中−78°CでBuLiを開始剤として重合させて得たポリマー（数平均分子量 24.0×10^3）およびオリゴマー（数平均分子量 1.35×10^3）を、真空下 300〜350°C に加熱し、分解生成物中の揮発成分をガスクロマトグラフィーにより調べた（Figure 3.7）。

ポリマーの分解収率は 86%でそのうち 90%以上は MMA モノマーであった。標品との比較ならびに GC-MS 分析により、Figure 3.7 (A) のクロマトグラム中、MMAのピークのあとにみられる3本のピークのうち中央のピークが BIPKによるものであることがわかった。その量は MMA に対して 0.3モル%で、Table 3.2 のNMR分析の結果から算出される値 0.42 モル%と概略一致した。

オリゴマーの熱分解収率は 51%で、生成物中のBIPKの量はMMAの 9モル%で、NMR分析の結果に基づく計算値 5.5モル%より多かった。解重合収率が低いことから考えて、MMA単位の一部がモノマーにまで解重合せずに残ったため、分解生成物中の BIPK の MMA に対する相対比が高くなったものと思われる。

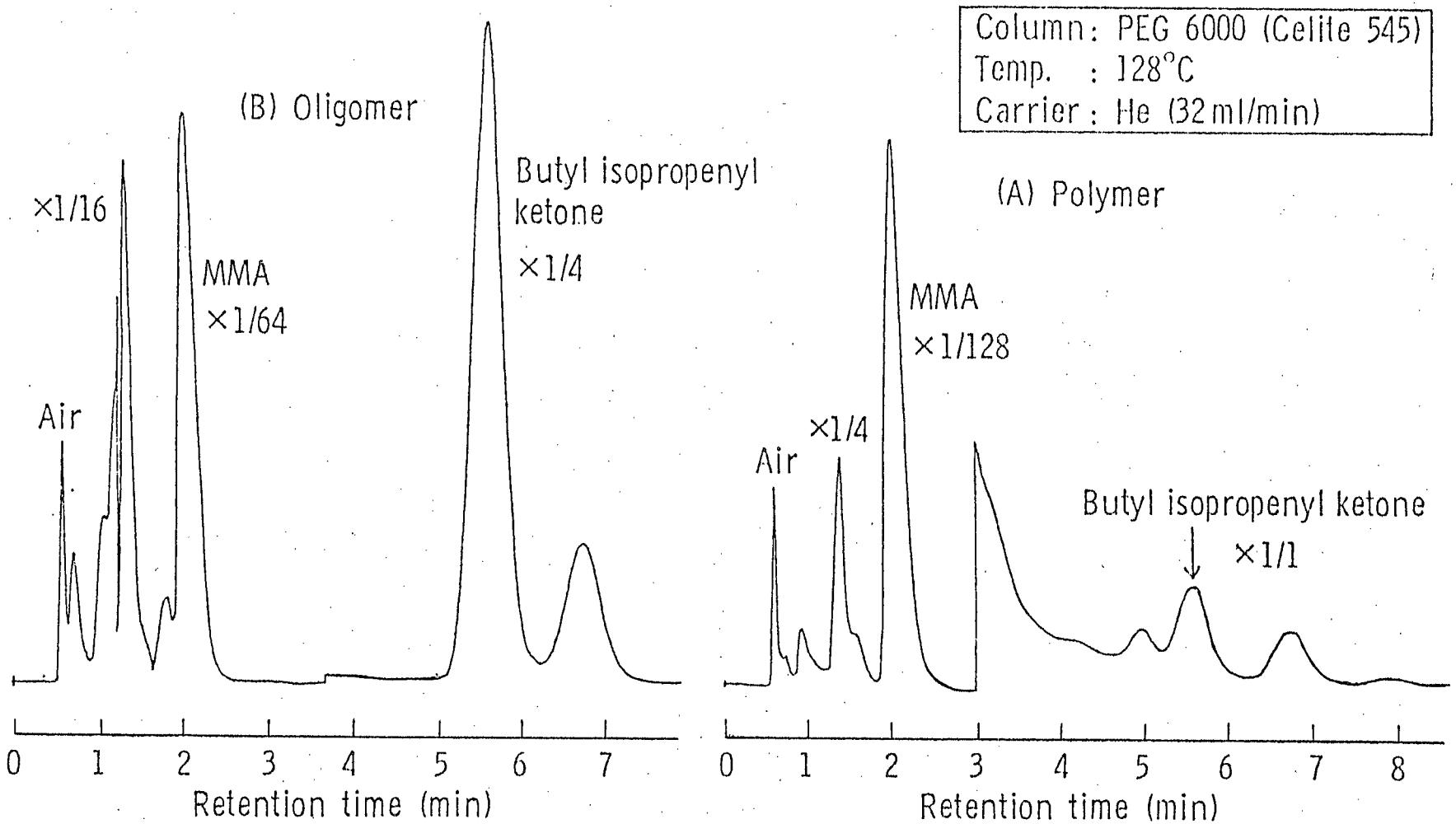
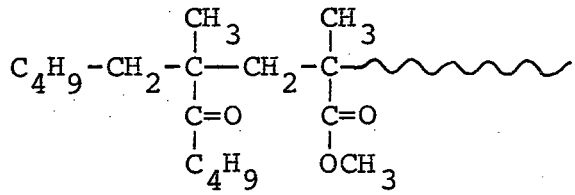


Figure 3.7 Gas-phase chromatograms of the depolymerization products of (A) polymer and (B) oligomer of MMA prepared with BuLi in toluene at -78°C

以上の熱分解生成物の分析からも、ポリマーおよびオリゴマーにはBIPKの単位が含まれていることが確められた。また、このケトン単位が解重合によってモノマーとして回収されたことは、ケトンに直接BuLiが付加して重合が開始された次のような末端を持つポリマーはほとんど存在しないことを示している。



(3.G)

3.3.4 重合反応の経時変化

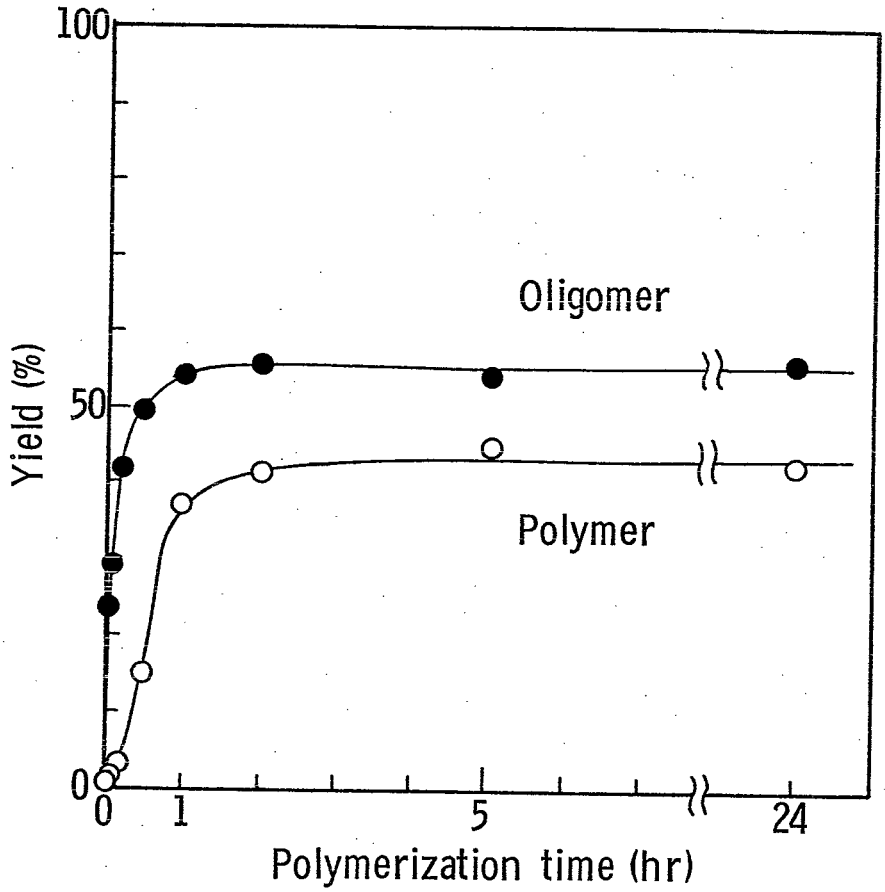


Figure 3.8 Time dependences of the yields of polymer and oligomer in the polymerization of MMA with BuLi in toluene at -78°C

MMA 10mmol, BuLi 1.0mmol, toluene 10ml.

トルエン中−78℃におけるBuLiによるMMAの重合を種々重合時間を変化させて行ない、ポリマーおよびオリゴマーの生成量の経時変化を調べた。その結果をFigure 3.8に示した。オリゴマーは重合反応の初期に生成し、反応開始後30分でほぼ一定の収率に達した。ポリマーの生成量はこれよりやや遅れて増大しはじめ、1〜2時間で一定値になった。

次に重合反応を酢酸で停止し、反応混合物中の揮発成分をガスクロマトグラフィーで調べた。Figure 3.9にクロマトグラムの一例で、空気のピークの直後にブタンのピークが、またBuLiの溶媒として用いたヘプタンのピークのあとにメタノールのピークが認められる。メタノールは系中に存在したリチウムメトキシド($LiOCH_3$)から、添加した酢酸との反応によって生成したものである。[8] Table 3.5に分

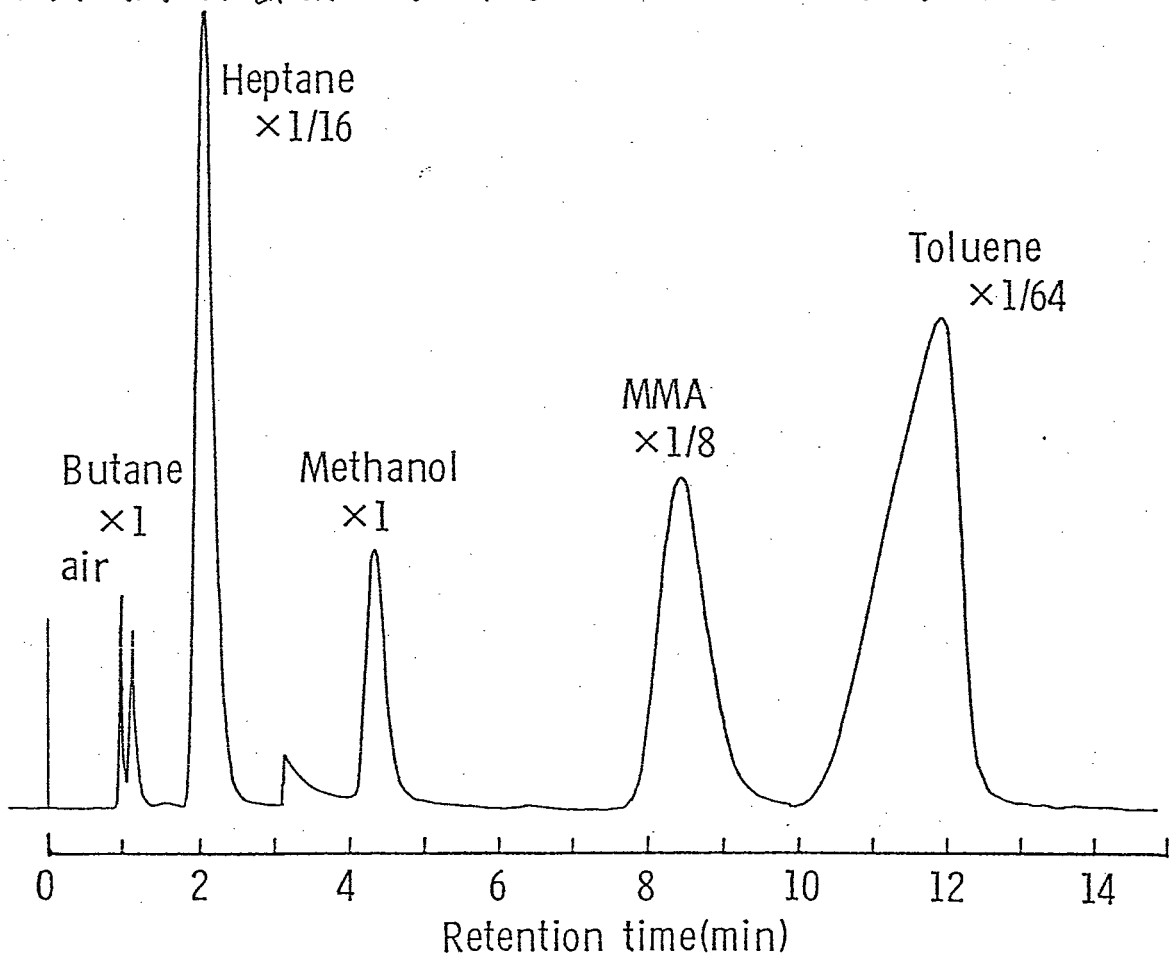


Figure 3.9 Gas-phase chromatogram of the reaction mixture in the polymerization of MMA with BuLi in toluene at −78°C.
MMA 10mmol, BuLi 1.0mmol, toluene 10ml.

Table 3.5 Amounts of lithium methoxide and butane formed in the polymerization of MMA with BuLi in toluene at -78°C[a]

No.	Polymerization time	CH_3OLi (%)[b]	Butane (%)[b]
1	10 min	51.6	9.8
2	2 hr	53.0	9.4
3	12 hr	51.0	8.7
4[c]	10 min	17.0	—

a. MMA 10mmol, BuLi 1.0mmol, toluene 10ml.

b. Percentage based on the BuLi used.

c. 1,1-Diphenylhexyllithium(0.5mmol) was used as initiator.

析結果を示す。

重合開始後10分ですでにBuLiの51.6%に相当する量の$LiOCH_3$が生成しており、以後この量は増加しない。$LiOCH_3$はMMAのカルボニル基へのBuLiの付加によって生成する[8,9]。従ってこの結果はカルボニル付加反応が重合の極く初期に起こること、またこの反応で副生するBIPKもこれ以降には生成しないことを示している。

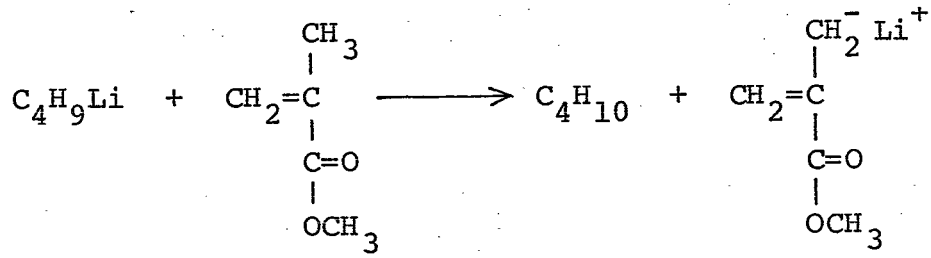
Table 3.5のNo. 4は、開始剤としてBuLiのかわりに1,1-ジフェニルヘキシルリチウムを用いた場合で、$LiOCH_3$の生成量は17%でBuLiの場合に比べてかなり少なくなっている。これは、この開始剤のアニオンがかさ高いためにMMAのカルボニル基への攻撃が起り難くなったためと考えられる。

ブタンの生成量は重合開始後10分でBuLiの10%弱であり、以後ほとんど変化せず、BuLiの90%は反応の極く初期にMMAとの反応に消費されるが、残り10%ほどは別の反応に使われたか、あるいは未反応で残存していると考えられる。

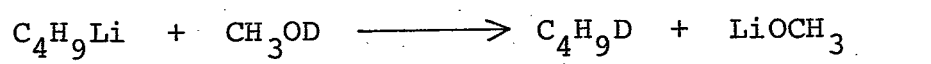
3.3.5 重合反応生成物中に含まれるブタンのマススペクトル分析[21]

前節に述べたように本重合系ではブタンが生成していることが明らかになった。この結果は川端、鶴田[10]の観測と一致するもので、ブタンの生成原因は、BuLiによるMMAのメタル化(水素引抜き反応)と考えられていたが、実験的な証拠はなかった。

そこで、このブタンの生成経路を明らかにするために次のような実験を行なった。すなわち、MMAをBuLiで重合させてこれをメタノール-d_1(CH_3OD)で停止した。もし、モノマーからの水素引抜きが起っているのであれば、生成するブタンは $CH_3CH_2CH_2CH_3$(BuH)であるが、重合停止時にBuLiが未反応のまま残存していて、これが停止剤のメタノール-d_1と反応して生成したものならば $CH_3CH_2CH_2CH_2D$(BuD)となるはずである。生成したブタンのマススペクトル



(3.4)



(3.5)

を測定してこの2つを見分ければ、いずれの経路でブタンが生成したのかを明らかにできる。同時にMMA-d_8をBuLiで重合させ、メタノール(CH_3OH)で停止した系から生成するブタンの分析も行なった。この場合、先とは逆にモノマーからの重水素引抜き反応でBuDが生成し、メタノールと未反応BuLiとの反応ではBuHが生成する。このようにして両面からの確認をとることによって、他の水素源、たとえば溶媒やモノマー中に微量存在していた水とBuLiの反応によるBuH発生の有無を知ることが可能である。

Figure 3.10 にはトルエン中−78°CでMMAをBuLiで重合させ、10分後にメタノール-d_1で停止した系(MMA-CH_3OD system)からとり出したブタン

溜分のマススペクトル(C)および同条件でMMA-d_8を重合させてメタノールで反応を停止した系(MMA-d_8-CH_3OH system)から取出したブタン溜分のマススペクトル(D)を示した。また比較のためBuLiとメタノールあるいはメタノール-d_1との反応で得たBuH(B)およびBuD(A)のスペクトルを示した。MMA-CH_3OD系からのブタンは$m/e=59$に親ピークを示し、BuDのスペクトル(A)とほぼ等しいスペクトルを示している。一方、MMA-d_8-CH_3OH系からのブタンは$m/e=58$に親ピークを示し、BuHのスペクトル(B)にほぼ等しいスペクトルを与えた。この結果は、重合開始後10分で反応を停止した系から得られたブタンは、BuLiとメタノール-d_1あるいはメタノールとの直接の反応で生成したもので、この時点でBuLiの約10%は未反応のままで残存していることを示すものである。

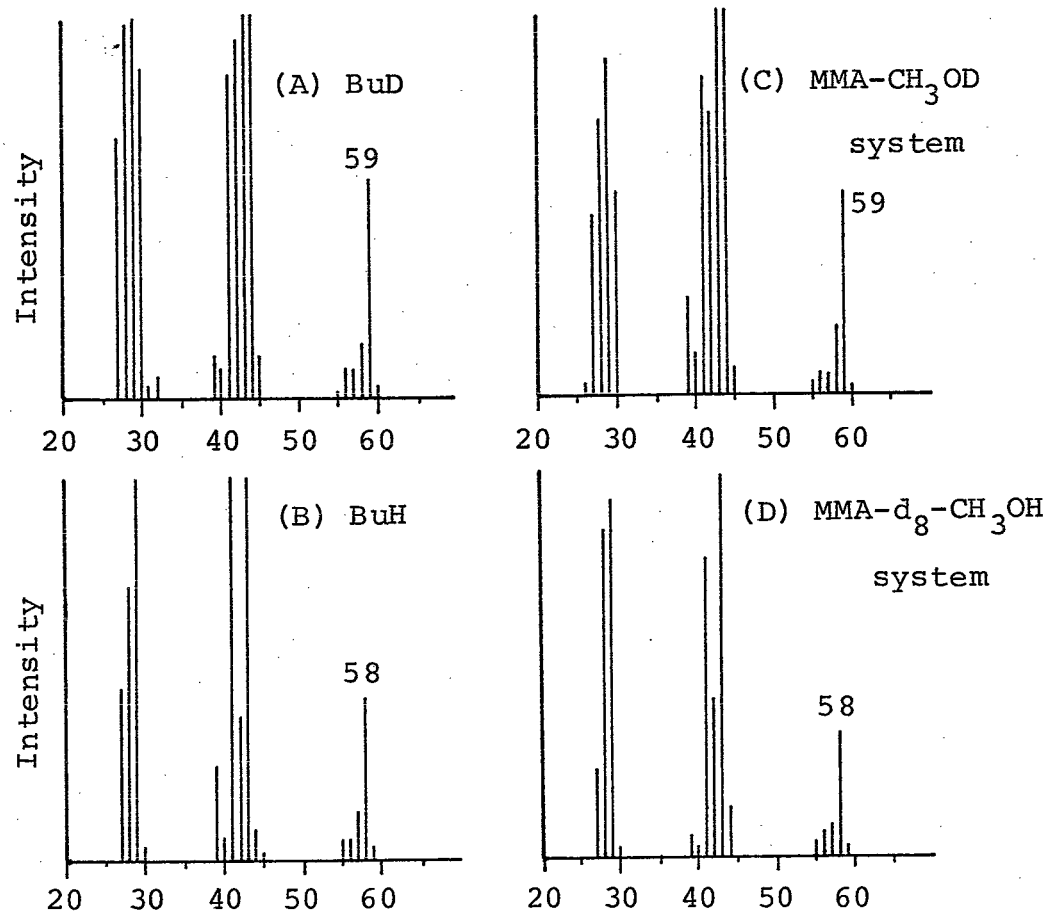


Figure 3.10 Mass spectra of butane-1-d(BuD)(A), butane(BuH)(B), the butane from MMA-CH_3OD(C) and MMA-d_8-CH_3OH(D) systems in toluene at -78°C for 10min.

$$BuLi + CH_3OD \longrightarrow BuD + LiOCH_3 \quad (MMA\text{-}CH_3OD\ system)$$

$$BuLi + CH_3OH \longrightarrow BuH + LiOCH_3 \quad (MMA\text{-}CH_3OH\ system)$$

Figure 3.11 は MMA の重合を 12 時間後にメタノール-d_1 で停止して取り出したブタン溜分のマススペクトルである。この場合には先の 10 分間の重合の場合に比べて m/e = 58 のピーク強度が強くなっており、モノマーあるいはポリマーからの水素引抜き反応がいくらか起っていることを示している。また、m/e = 56 に新たなピークが現われた。このピークはブテン-1 のピークと一致したことから、重合時間が長くなると BuLi の一部はブテン-1 にも変化するものと思われるが、その生成機構は明らかでない。いずれにしても、なお m/e = 59 のピークがかなりの強度で認められることから考えて、重合が完全に終了したこの時点でも、なお一部の BuLi は未反応のまま残存していることは明らかである。

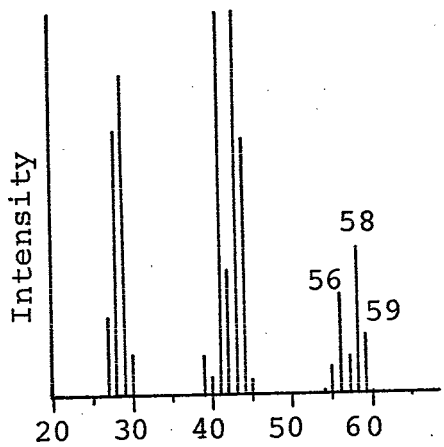


Figure 3.11 Mass spectrum of the butane fraction from MMA-CH_3OD system in toluene at -78°C for 12hr.

3.3.6 MMA の BuLi による重合系へのブチルイソプロペニルケトンの添加効果

これまでの結果から、BuLi による MMA の重合系ではモノマーのカル

ボニル基へのBuLiの攻撃によってBIPKが生成すること、このケトンがポリマーおよびオリゴマー分子中に共重合して導入されていること、およびオリゴマーではその停止末端にBIPK単位が存在することが明らかになった。

そこで重合途中にBIPKを添加した場合の効果について検討した。トルエン中−78℃でBuLiを開始剤として真空下でMMAを重合させ、重合開始後30分でBIPKのトルエン溶液を真空蒸留によって重合系に添加した。以後のポリマー収率の経時変化を通常の重合の場合とともにFigure 3.12に示した。BIPKを添加しない系では30分以降も引続きポリマー収率が増加している

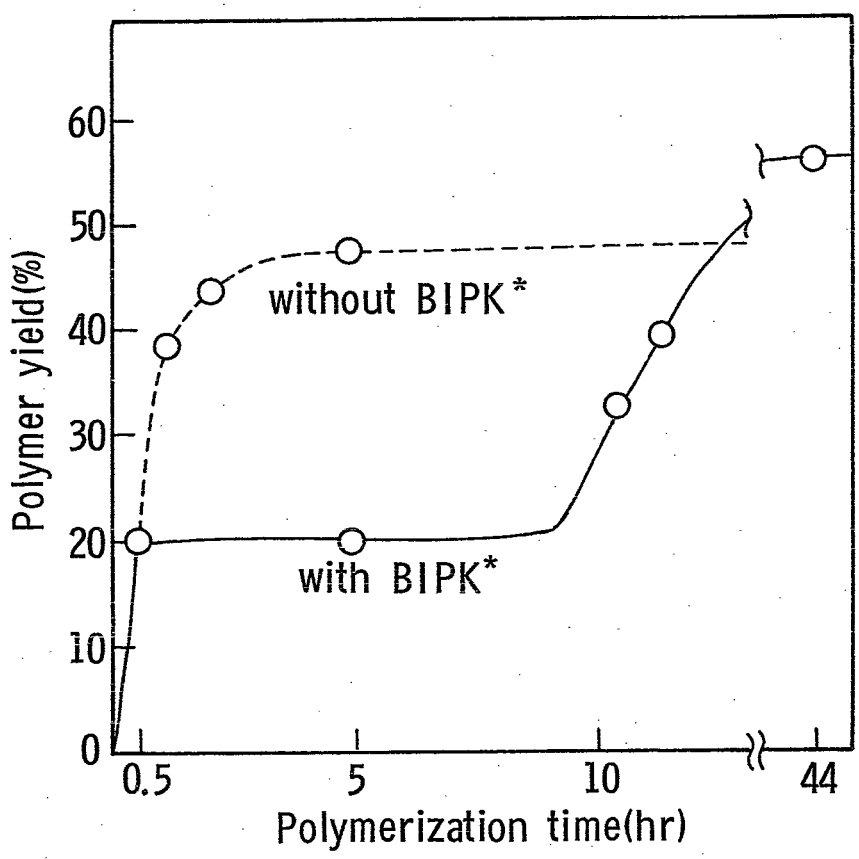


Figure 3.12 Effect of BIPK* on the polymerization of MMA with in toluene at -78°C

MMA 5.0mmol, BuLi 0.50mmol, toluene 5ml.
BIPK(0.25mmol) was added 30min after the initiation.

* BIPK= Butyl isopropenyl ketone

のに対して、BIPKを添加した系ではポリマー収率の増加が一旦停止してしまう。しかし約10時間後には再びポリマーのゆるやかな生長がはじまることから、ポリマーアニオンは失活したのではなく、ポリマー末端にBIPKが付加して反応性が一時的に低下したためであると考えられる。

そこでMMA-d_8を用いて上記と同様の添加実験を行ない、実際にポリマー末端にBIPKが付加したかどうかを調べた。すなわちBuLiによるMMA-d_8の重合を行ない、重合開始後30分の時点で少量のBIPKを添加し、さらに1.5時間反応を続けた。この重合の結果を、比較のため同時に行なったBIPKを添加しない重合の結果とともにTable 3.6に示した。2つの重合系で生成したポリマーおよびオリゴマーの分子量および収率はほぼ等しく、BIPKの添加によって生長反応が一旦停止したことがわかる。

Table 3.6 Polymerization of MMA-d_8 with BuLi in toluene at -78°C with addition of BIPK[a] in the course of polymerization[b]

No	BIPK[a] mmol	Polymn. time hr	Polymer Yield(%)	Polymer $\bar{M}_n \times 10^{-3}$	Oligomer Yield(%)	Oligomer $\bar{M}_n \times 10^{-3}$
1	0	0.5	15.8	22.3	56.8	1.60
2	0.25[c]	0.5+1.5[c]	14.9	22.3	63.2	1.56

a. Butyl isopropenyl ketone.

b. MMA-d_8 5.0mmol, BuLi 0.50mmol, toluene 5ml.

c. BIPK was added 30min after the initiation and the polymerization was continued for additional 1.5hr.

Figure 3.13(B)の通常の重合で得られたポリマーのスペクトルはFigure 3.1に示したポリマーのスペクトルと同じものであった。一方、BIPK添加後に得られたポリマーのスペクトル(Figure 3.13(A))ではブチルカルボニル基のα-メチレン水素の三重線(2.40ppm)の吸収がより強くなり、同時に1.00ppmに新たに二重線が認められた。この二重線は2.60ppmの末端メチン水素を

照射すると単一線になることから、ポリマーの末端に付加したBIPK単位のα-メチル水素に帰属でき、これが末端メチン水素とのスピン結合により二重線になったものと考えられる。

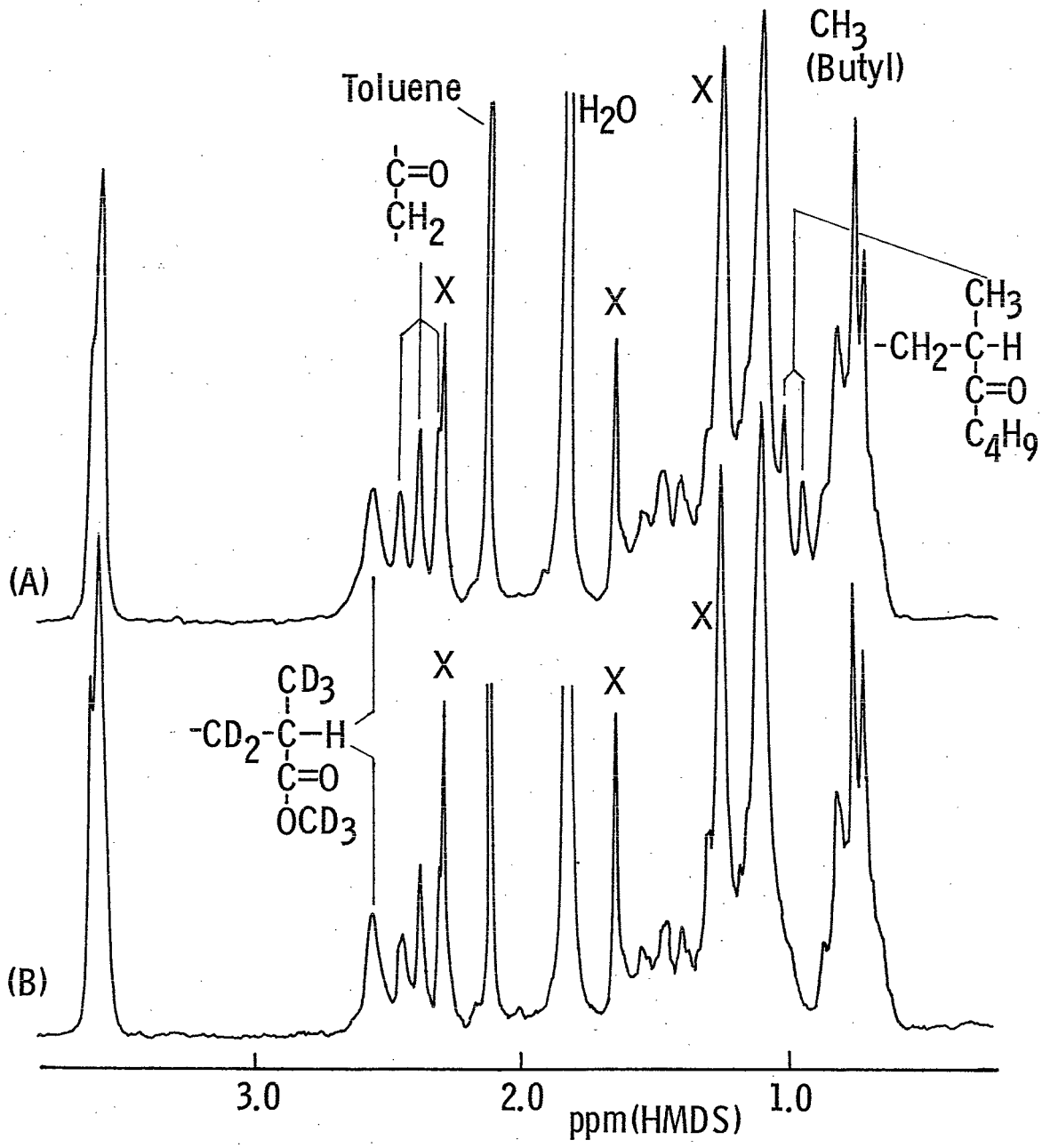


Figure 3.13 ^1H NMR spectra of poly(MMA-d_8)s prepared with BuLi in toluene at -78°C, with(A) and without(B) the addition of butyl isopropenyl ketone.

X: Signals due to the residual protons in the monomer units.

Table 3.7 NMR analyses of the polymers of MMA-d_8 in Table 3.6

No.	Amount mmol	C_4H_9 (total) mol/mol[a]	C_4H_9CO- mol/mol[a]	Terminal methine mol/mol[a]	α-CH_3 mol/mol[a]
1	0.00389	2.1	1.0	1.1	0
2	0.00350	2.7	1.6	1.0	0.5

a. Represents the number of butyl group, α-methyl group or terminal methine proton per molecule of the polymers.

NMR分析の結果をTable 3.7に示した。ケトン添加後のポリマーは1.6個のBIPK単位を含み、そのうち1個はケトン未添加のポリマーにも含まれる開始末端近傍に存在するもので、残り0.6個は後から添加したBIPKがポリマーの停止末端に結合したものと考えられ、1.00 ppmのメチル基水素の数もこれを裏付けている。

以上の結果から、ポリマーアニオンはその約6割が添加したBIPKと反応し、そのまま生長を停止していることがわかった。残り4割のポリマーアニオンは、BIPK添加以前にすでに失活していたのか、あるいはBIPK添加の際に、次のような引抜き反応が起って失活したのかは明らかでない。

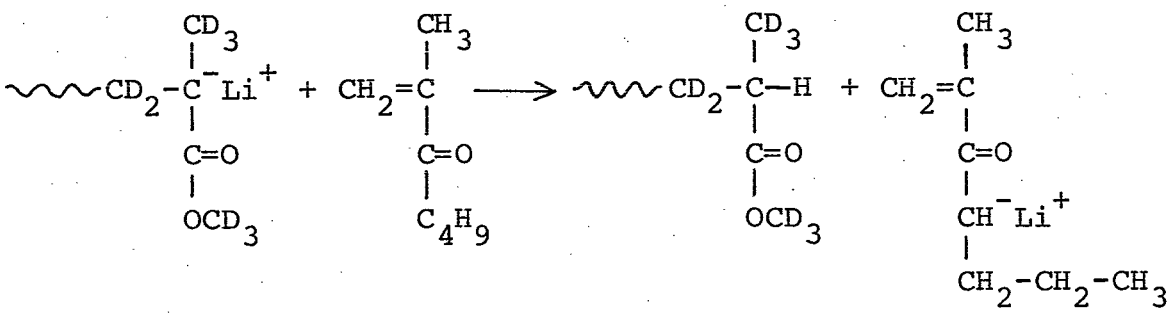


Figure 3.14にはこのBIPKを添加した重合で得られたオリゴマーの^1H NMRスペクトルを示した。このスペクトルには4.97および4.77 ppmにわずかながらビニル水素による多重線が、また1.61 ppmにはこれとスピン結合を有するメチル水素の多重線が認められる。標品との比較により、これら

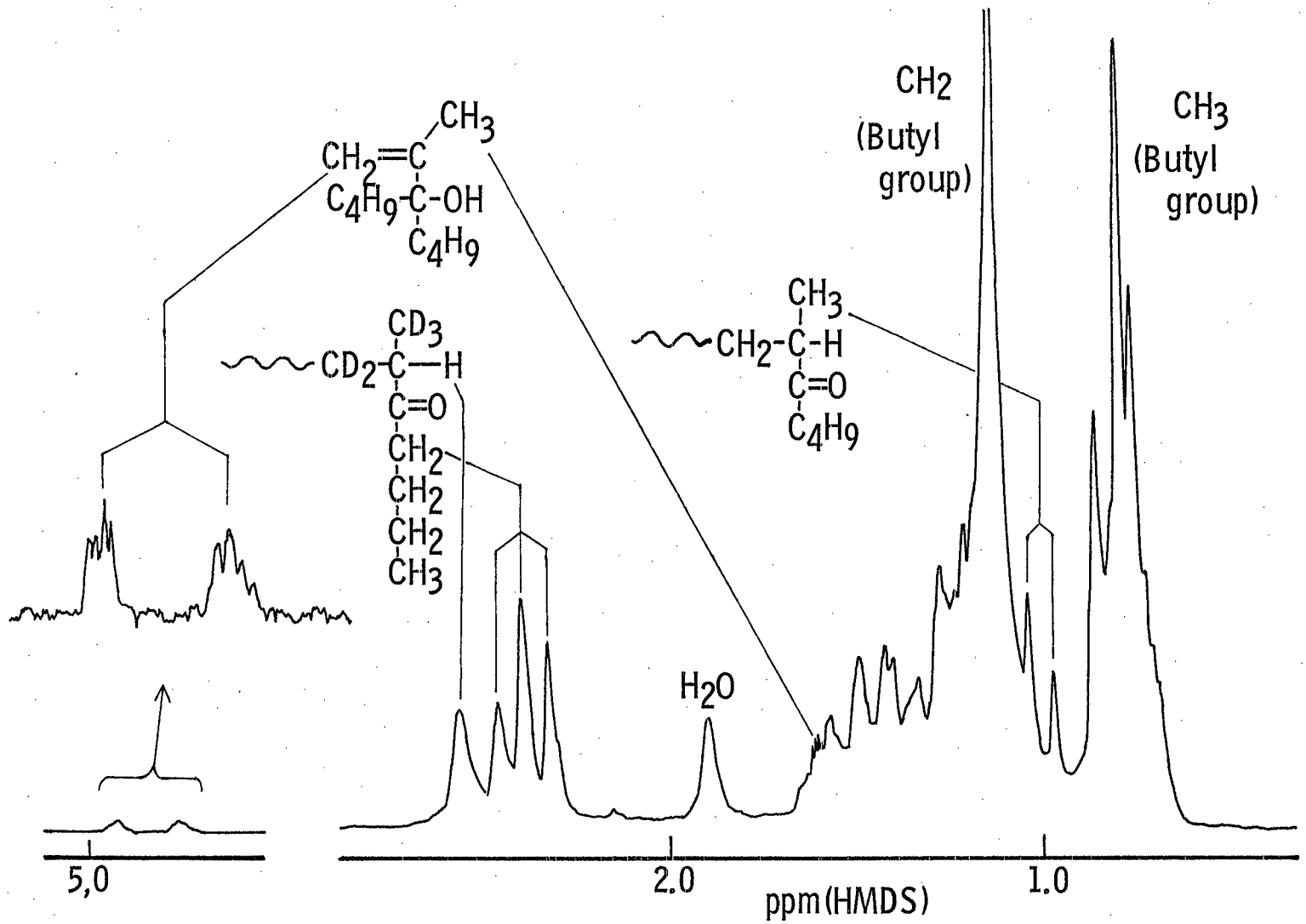


Figure 3.14 ^{1}H NMR spectrum of the oligomer of MMA-d_8 obtained from the polymerization in toluene with BuLi at -78°C with the addition of a small amount of butyl isopropenyl ketone.

の吸収はジブチルイソプロペニルカルビノール(3.B)のイソプロペニル基によるものであることがわかった。 3.3.2においてこの化合物がオリゴマーの分別の際に極く少量得られたことを述べたが、ここで行なった重合ではモノマーはMMA-d_8であるから、モノマーとBuLiから生成したものはイソプロペニル基の吸収を示さない。従って、ここに認められたカルビノールは後から添加したBIPKのカルボニル基に、系中に残存する未反応のBuLiが付加して生成したものと考えられる。ビニル水素の吸収強度の定量から、この反応で生成したカルビノール(3.B)の量は仕込みのBuLiに対して1.5%であることがわかった。

3.3.7 開始剤ーモノマー比の影響

これまでの実験ではBuLiとMMAの比を1/10(モル/モル)として行なってきたが、ここではこの比を変えてMMA-d_8の重合を行ない、その影響を調べた。Table 3.8にはBuLiとMMA-d_8の比を0.2および0.05とした場合の重合結果ならびに生成重合体のNMR分析の結果を示した。

BuLi/MMA-d_8比が大きいほどポリマーの生成量およびその分子量が低下し、オリゴマーの収量が多くなったが、生成ポリマーおよびオリゴマーはいずれもBuLi/MMA-d_8比が0.1の場合とほぼ同じ数のブチル基およびブチルカルボニル基を有しており、生成重合体の構造自体は影響を受けず、ポリマーとオリゴマーの生成比が変化することがわかった。

Table 3.8 Polymerization of MMA-d_8 with BuLi in toluene at -78°C

——Effect of the feed ratio of initiator to monomer

[BuLi]/[MMA-d_8]		Yield (g)	Yield (mmol)	$\bar{M}_n$ $\times 10^{-3}$	C_4H_9-(total) mol/mol[c]	C_4H_9CO- mol/mol[c]	Terminal methine mol/mol[c]
0.2[a]	Polymer	0.119	0.0099	12.0	2.0	0.9	0.9
	Oligomer	0.421	0.421	1.00	1.9	0.7	0.7
0.05[b]	Polymer	0.344	0.0134	25.8	2.0	1.0	1.1
	Oligomer	0.166	0.1092	1.52	1.7	0.8	0.7

a. MMA-d_8 4.83mmol, BuLi 0.97mmol, toluene 5ml.

b. MMA-d_8 4.65mmol, BuLi 0.24mmol, toluene 5ml.

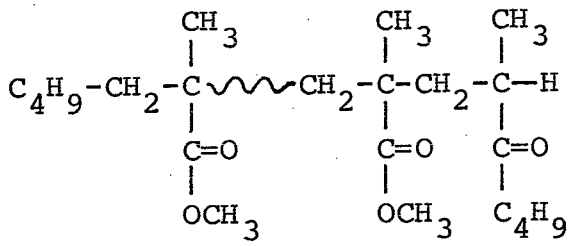
c. Represents the number of butyl group or terminal methine proton per molecule of polymer or oligomer.

3.4 考 察

3.4.1 トルエン中−78°CにおけるBuLiによるMMAの重合反応機構

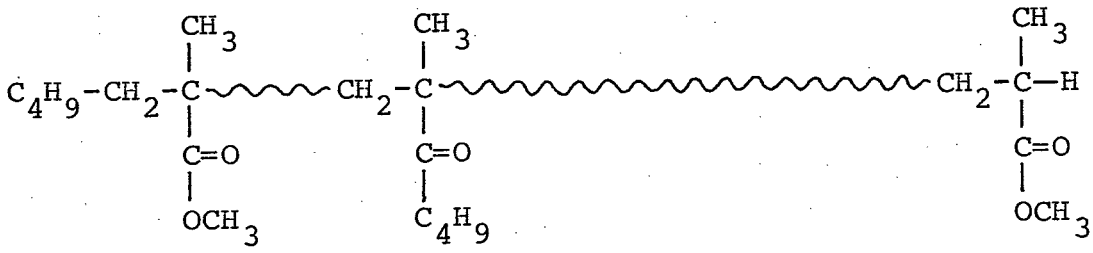
MMAのBuLiによる重合反応には3.1に述べたように、多量のオリゴマーが生成する原因や、BuLiの物質収支が明らかでないなど重要な問題が未解決のまま残されていた。本研究ではまずMMA-d_8をBuLiで重合させ、得られたポリマーおよびオリゴマーを^{1}H NMRで分析することにより、ポリマーおよびオリゴマー分子の中には、開始反応で末端に導入されたブチル基の他に、BIPK(ブチルイソプロペニルケトン)単位のブチル基として結合したものが存在することを見出した(3.3.1)。

NMR緩和時間の測定(3.3.1)およびマススペクトルの解析(3.3.2)から、オリゴマーの大半はその停止末端にBIPK単位を有する次の構造のものであることがわかった。



(3.F)

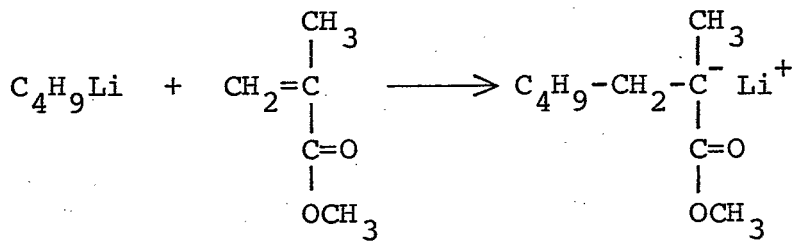
ポリマーにも1分子当り1個のBIPK単位が含まれており、NMR緩和時間の測定および初期重合体の分析(Table 3.4)から、BIPK単位はポリマー鎖の開始末端の近くに存在するものと考えられ、その構造は次のように表わすことができる。



(3.H)

これらの生成物の構造に関する新たな知見および重合反応の経時変化(3.3.4)，BIPKの反応性に関する知見(3.3.6)から、本重合の反応機構は次のように考えられる。

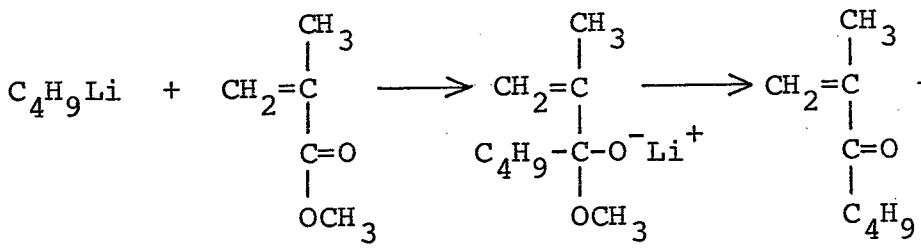
まずBuLiはMMAのC=C二重結合に付加してMMAのアニオン(3.I)を生成する。



(3.6)

(3.I)

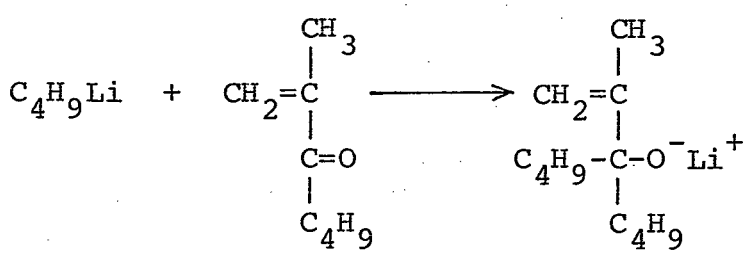
一方、BuLiはモノマーのカルボニル基にも付加してBIPKを生成する。



(3.1)

[BIPK]

生成したBIPKの極く一部はそのカルボニル基に再度BuLiの攻撃を受けてアルコキシド(3.B-Li)になる。

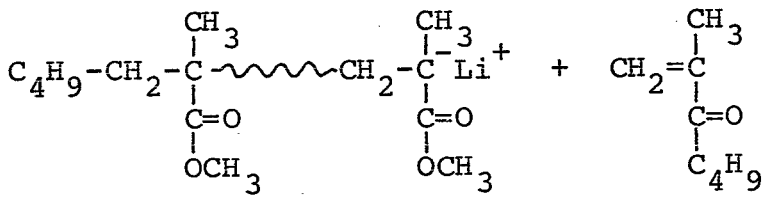


(3.7)

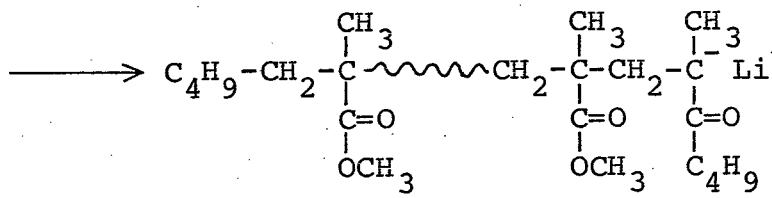
(3.B-Li)

これらの反応によってBuLiの大部分は反応初期に消費されてしまう。

BuLiとMMAの反応(3.6)で生成したアニオン(3.I)はMMAを付加して生長反応が進行するが、カルボニル付加反応(3.1)でできたBIPKはMMAよりアニオンに対する反応性が高いために、生長途中のオリゴマーアニオン(3.J)に速やかに付加してBIPKのアニオン(3.K)になる。



(3.J)

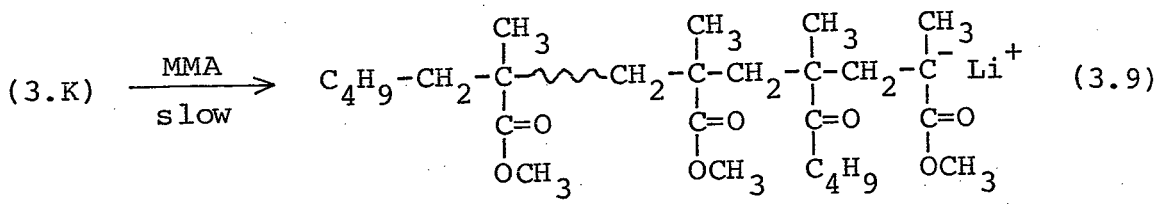


(3.8)

(3.K)

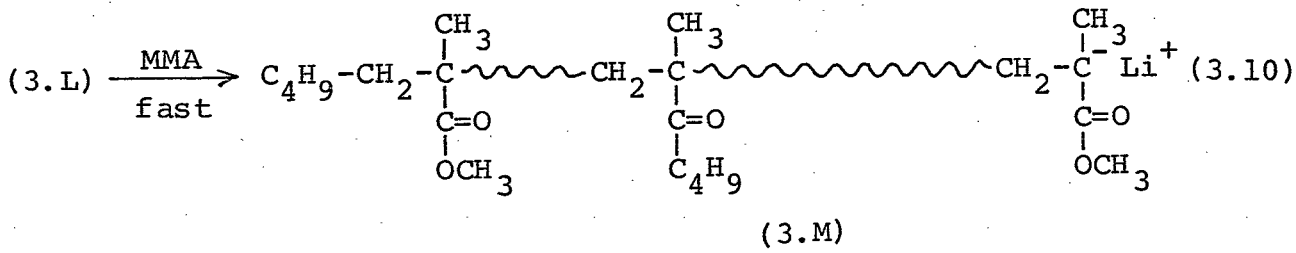
ここで生成したアニオン(3.K)は逆にMMAのアニオン(3.J)よりモノマーに対する付加反応性が低いために、その大部分はそれ以上MMAを付加することができず、オリゴマーアニオンのままで休止しており、重合停止後，停止末端にBIPK単位を持つオリゴマーとして回収される。

しかしながらアニオン(3.K)の極く一部は再度MMAを付加してMMAアニオン(3.L)になる。一旦MMAアニオンに変ると重合活性が復活し、急速にMMAを付加してポリマーアニオン(3.M)にまで生長する。



(3.9)

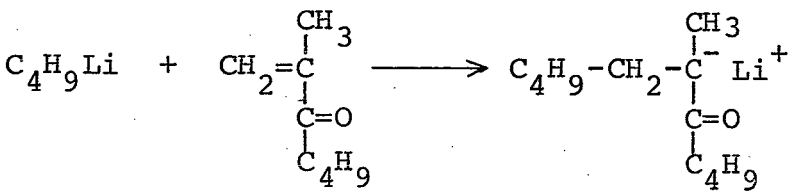
(3.L)



(3.M)

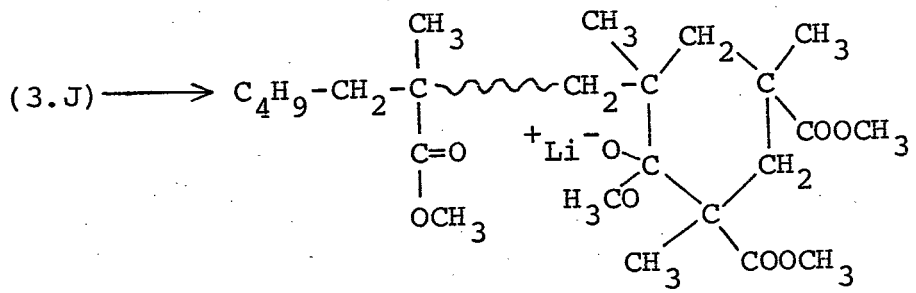
このポリマーアニオンの生長が起こる時点では(3.1)の反応で生成したBIPKはMMAアニオン(3.J)との反応で消費されてしまっているので、生長をはじめたポリマーアニオンが再びBIPKと反応して反応性の低いアニオンに戻ることはない。従って、重合停止後に得られるポリマーはその開始末端の近くにBIPK単位1個を有し、停止末端には停止剤に由来するメチン水素を持つことになる。

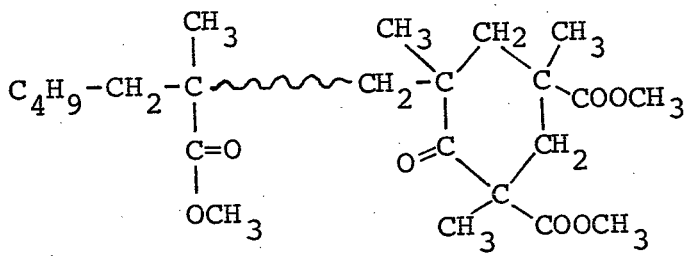
なお重合系で生成したBIPKのC=C二重結合にBuLiが付加して直接BIPKアニオン(3.N)になる反応も考えられるが、オリゴマー分別の際にアニオン(3.N)が停止して得られる生成物が認められなかったこと、またポリマーの熱分解生成物中に含まれるBIPKの量がポリマーの構造から予想される値に近かったこと(3.3.3)から考えて、アニオン(3.N)からの開始が起っている可能性は小さい。



(3.N)

一方、オリゴマーの一部には末端メチン水素を持たないものがあり(Table 3.2)、オリゴマーアニオン(3.J)の一部はBIPKを付加する前に分子内環化反応によってその末端に環状ケトン構造を生成して失活したものと考えられる。





(3.0)

この反応が起ると、オリゴマー(3.0)と当量の $LiOCH_3$ が生成するはずである。$LiOCH_3$ は BIPK の生成反応(3.1)でも副生する。その生成量は重合開始後 10分でほぼ一定値に達しており(Table 3.5)、Table 3.9 に示したように、オリゴマーおよびポリマー中に含まれる BIPK単位の数と末端メチン水素を持たないオリゴマー分子の数を合せた値によく一致した。この結果は、前述の末端環化オリゴマーの存在を裏付けるものである。

Table 3.9 Lithium methoxide formed in the polymerization of MMA with BuLi in toluene at -78°C[a]

	Amount formed(%)[b]
$LiOCH_3$	51.6
BIPK[c] units in the polymer and oligomer	38.5[d]
Oligomer cyclized at the chain end	15.0[d]

a. MMA 5.2mmol, BuLi 0.50mmol, toluene 5ml.

b. Percentage based on the BuLi used.

c. Butyl isopropenyl ketone.

d. The data refer to the polymerization of MMA-d_8.

これまで述べた重合機構からも明らかなように、この重合反応ではMMAとBuLiの反応で生成するBIPKが重要な役割を果している。WilesとBywater[8]は、この重合系で多量の$LiOCH_3$が生成することから、BuLiによるMMAのカルボニル基への攻撃がかなり起っていることを推論した。一方、川端と鶴田[10]はMMAとBuLiとの反応生成物中にはBIPKそのものはほとんど検出されず、BIPKに再度BuLiが付加してできるジブチルイソプロペニルカルビノールがわずかに生成するが、その量はWilesらの$LiOCH_3$の定量値をはるかに下回っていることから、Wilesらの$LiOCH_3$の定量値に疑問を投げかけていた。いずれも生成したBIPKが共重合してオリゴマーおよびポリマー中に取り入れられ、BIPKそのものは副生成物として重合系中には残らないことを見落していたために重合反応の完全な解釈が出来なかったわけである。

また従来より、この重合で生成するポリマーの分子量分布が広いこと[5]が知られており、その原因は重合系で生成した$LiOCH_3$が配位した生長種とそうでない生長種が存在するためであると考えられていたが、本研究で先に示したように、末端がBIPK単位のアニオンに再度MMAが付加する段階がポリマー生成の律速になっていること、すなわち一種の緩慢開始、迅速生長型の重合系であることがわかり、これが分子量分布を広くする重要な因子であることが明らかになった。

3.4.2 開始剤—モノマー比の影響

BuLiとMMAの仕込比を1/5から1/20まで変えても生成するポリマーおよびオリゴマーの構造はかわらず、両者の生成比が変化するのみで、前節に述べた反応機構で重合が進行すると考えられる。次にMMAとBuLiとの反応におけるビニル攻撃(3.6)とカルボニル攻撃(3.1)の相対的な頻度に及ぼす開始剤/モノマー比(I/M)の効果について考えてみる。

ポリマーおよびオリゴマーの分子数の合計はビニル攻撃の頻度に、またその中に含まれるBIPK単位の数はカルボニル攻撃の頻度にそれぞれ対応

する。Table 3.1, 3.2 および 3.8 の結果からそれらの値を求め、両者の比率を求めた結果を Table 3.10 に示した。いずれの I/M 比でもカルボニル攻撃の頻度はビニル攻撃の頻度より小さく、I/M 比が小さいほど相対的にカルボニル攻撃が起り易くなっていることがわかる。

Table 3.10 Frequencies of attacks of BuLi on the carbonyl and vinyl double bonds of MMA

[BuLi]	C=O attack		C=C attack		C=O/C=C
[MMA-d_8]	(mmol)	(%)[a]	(mmol)	(%)[a]	
0.2	0.30	31	0.43	44	0.71
0.1	0.19	38	0.26	52	0.74
0.05	0.10	41	0.12	50	0.82

a. Percentage based on the BuLi used.

Wiles, Bywater[5] は I/M 比の減少に伴って $LiOCH_3$ の生成量が増加すると報告しているが、一方 川端, 鶴田[10] はモノマー濃度が一定であれば、I/M 比が小なるほどカルボニル攻撃に由来する生成物が減少すると報告している。後者の場合は先にも指摘したとおり、生成重合体中の BIPK の存在を見落しており、前者の場合も生成した $LiOCH_3$ のすべてが BuLi と MMA との反応で生成したものとは限らず、これからビニル攻撃とカルボニル攻撃の起り易さを議論することはできない。これに対して Table 3.10 の結果は生成した BIPK の量そのものをとらえており、MMA と BuLi の反応におけるカルボニル攻撃の割合を正確に表わしている。

第4章に述べる極性溶媒であるテトラヒドロフラン中の重合では、カルボニル攻撃の頻度がビニル攻撃の頻度を上回っていた。この結果を考え合せると、I/M 比の大きい重合条件ほど BuLi 添加直後のモノマー消費が速く、BuLi のまわりの局所的モノマー濃度が低下し易いだけ極性が低下して、カル

ボニル攻撃が起り難くなるのではないかと考えられる。

3.4.3 ブチルイソプロペニルケトンの反応性

BIPKそのものをトルエン中−78°CでBuLiを開始剤として528時間重合させても、ポリマー収率は8%に過ぎず、[22] それ自身のBuLiによる重合性は低いことがわかる。また、3.3.6に述べた重合反応中にBIPKを添加した実験の結果から明らかなように、MMAのポリマーアニオンに対するBIPKの反応は非常に速いが、一旦生成したBIPKアニオンはなかなかMMAを付加しない。

MMAとBIPKのラジカル共重合から求めたBIPKのAlfrey-PriceのQ-e値は $Q=1.02$, $e=0.86$ [22]で、MMAの値, $Q=0.74$, $e=0.40$ [23]より共に大きい値である。

これらのことから、BIPKはその C=C 二重結合上の電子密度がMMAのそれよりも低く、アニオンの攻撃を受け易いが、逆に、生成したアニオンは共鳴安定化のために反応性が低くなっていると考えられる。このような反応性の違いは、ブチルカルボニル基とエステル基の電子吸引性の差を反映したものであろう。BIPKのモノマーおよびそのアニオンのこのような性質のために、MMAのオリゴマーアニオンにBIPKが速やかに付加し、生成したBIPKアニオンへのMMAの付加がほとんど起らず、これがこの重合系でオリゴマーが多量に生成する最大の原因であることは既に述べた通りである。

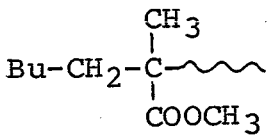
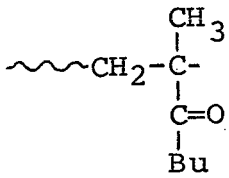
3.4.4 BuLiの物質収支と未反応BuLiの存在

MMAのBuLiによる重合では、開始剤効率が低く、生成重合体の分子数は用いたBuLiの半分に満たないことが知られており[5]、残りは副反応[8]やブタンの生成[10]に使われると考えられていた。

本研究によって新たに見出されたポリマーおよびオリゴマー中のBIPK単位のブチル基も含めて Table 3.2 のデータをもとにBuLiの物質収支を調

べるとTable 3.11のようになる。この結果、生成物中にBuLiの89%に相当するブチル基が含まれており、のこり約10%のブタンと合せてほぼ完全にBuLiの物質収支を明らかにすることができた。

Table 3.11 Fate of the initiator in the polymerization of MMA with BuLi in toluene at -78°C

		Amount(%)[a]
Butane and butene		9.8
	Oligomer	48.4
	Polymer	2.0
	Oligomer	36.4
	Polymer	2.1
	Total	98.7

a. Percentage based on the BuLi used.

約10%のブタンは、GC-MS分析の結果(3.3.5)から、大半が未反応のBuLiに由来するものであることがわかった。

Gluskerら[9]はフルオレニルリチウムによるMMAの重合反応を酢酸トリチウムで停止し、放射能測定から未反応のフルオレニルリチウムの量を求め、反応開始後5秒ですでに1.6%の開始剤が残るのみであったと報告している。BuLiについてはこのような研究は行なわれておらず、上の実験結果から、BuLiも重合開始後、速やかに消費されてしまうものと考えられており、生成するブタンは何らかの反応によって重合反応系内で生成したものとされてきた。本研究の結果はこのような予想を覆えすもので、しかも重合反応が完了している12時間後でもなおBuLiのかなりの部分は未反応のまま残存していることがわかった。フルオレニルリチウムとのこの大きな違いは、BuLiの会合性が強いことに起因するもの

と考えられ、BuLiの一部は重合系で強固な会合状態を保っていて未反応のまま残存しているのであろう。このような現象はメタクリロニトリルのBuLiによる重合においても認められている[24]。

強固に会合したBuLiの存在を示唆する現象が1,1-ジフェニルエチレンとBuLiの反応についても観測された[25]。すなわち、トルエン中室温で1,1-ジフェニルエチレンとBuLiを等モル反応させると5時間に測定した^{1}H NMRスペクトルには、8%の1,1-ジフェニルエチレンが残存しており、BuLiの吸収は認められなかった。これに少量のテトラヒドロフランを添加して10分後にNMRスペクトルを測定したところ、すでに1,1-ジフェニルエチレンの吸収は消失していた。この結果から、BuLiの10%弱はトルエン中室温においても1,1-ジフェニルエチレンと反応せず、またNMRシグナルも示さない強固な会合状態にあるものと考えられる。

第3章　引用文献

1) 鶴田禎二　「アニオン重合」　p. 125　化学同人 (1972)

2) a. A. Nishioka, H. Watanabe, I. Sono, J. Polym. Sci., 48, 241 (1960)

b. F. A. Bovey, G. V. D. Tiers, J. Polym. Sci., 44, 173(1960)

3) a. T. G. Fox, B. S. Garret, W. E. Goode, J. F. Kincaid, A. Spell, J. D. Stroupe, J. Am. Chem. Soc., 80, 1768(1958)

b. R. G. J. Miller, B. Mills, P. A. Small, A. Turner-Jones, D. G. M. Wood, Chem. & Ind., 1323(1958)

c. D. Braun, M. Herner, U. Johnson, W. Kern, Makromol. Chem., 51, 15(1962)

d. W. Fowells, C. Schuerch, F. A. Bovey, F. P. Hood, J. Am. Chem. Soc., 89, 1396(1967)

e. Y. Joh, Y. Kotake, Macromolecules, 3, 337(1970)

f. J. P. Pascault, J. Kawak, J. Gole, Q. T. Pham, Europ. Polym. J., 10, 1107(1974)

g. H. Yuki, K. Hatada, K. Ohta, Y. Okamoto, J. Mocromol. Sci. -Chem., A9, 983(1975)

h. N. Koide, K. Iinuma, M. Takeda, J. Macromol. Sci. -Chem., A9, 961(1975)

4) S. Bywater, Adv. Polym. Sci., 4, 66(1965)

5) B. J. Cottam, D. M. Wiles, S. Bywater, Can. J. Chem., 41, 1905(1963)

6) W. E. Goode, F. H. Owens, M. L. Myers, J. Polym. Sci., 47, 75(1960)

7) D. M. Wiles, S. Bywater, Trans. Faraday Soc., 61, 231(1965)

8) D. M. Wiles, S. Bywater, Chem.& Ind., 1209(1963); J. Phys. Chem., 68, 1983(1964)

9) D. L. Glusker, I. Lysloff, E. Stiles, J. Polym. Sci., 49, 297, 315(1961)

10) N. Kawabata, T. Tsuruta, Makromol. Chem., 86, 231(1965)

11) J. W. Crawford, B. P., 405,699(1934)

12) K. Hatada, Y. Terawaki, H. Okuda, Org. Magn. Res., 9, 518 (1977)

13) J. L. Wood, V. duVigneud, J. Am. Chem. Soc., 67, 208(1945)

14) K. Ziegler, H. G. Gallert, Ann., 567, 179(1950)

15) R. Freeman, H. D. W. Hill, J. Chem. Phys., 53, 4103(1970)

16) a. H. Matsuda, Atomic Masses Fundam. Constants, 5, 185(1976)

b. T. Matsuo, H. Matsuda, I. Katakuse, Anal. Chem., 51, 69 (1979)

17) K. Hatada, T. Kitayama, K. Fujikawa, K. Ohta, H. Yuli, Polymer Bull., 1, 103(1978)

18) K. Hatada, T. Kitayama, Y. Okamoto, K. Ohta, Y. Umemura, H. Yuki, Makromol. Chem., 179, 485(1978)

19) K. Hatada, T. Kitayama, M. Nagakura, H. Yuki, Polymer Bull., 2, 125(1980)

20) 神原 周 編、高分子実験学講座 9、「単量体合成法」 p.138 共立出版 (1957)

21) K. Hatada, T. Kitayama, H. Yuki, Polymer J., 12, 535(1980)

22) K. Hatada, S. Okahata, T. Kitayama, H. Yuki, unpublished data.

23) C. C. Price, J. Polym. Sci., 3, 772(1948)

24) H. Vankerckhoven, M. Van Beylen, Europ. Polym. J., 14, 189 (1978)

25) T.Kitayama, K. Hatada, H. Yuki, unpublished results.

第4章 メタクリル酸メチルのブチルリチウムによるアニオン重合
〔Ⅱ〕テトラヒドロフラン中の重合

4.1 緒言

前章では、MMAのBuLiによるトルエン中での重合において、開始剤とモノマーとから反応初期に生成するブチルイソプロペニルケトンがモノマーとして重合反応に関与し、その後の反応の進行にとって重要な役割を果していることを明らかにした。

トルエン中の重合ではイソタクトポリマーが生成するのに対して、速度論的研究[1,2]によく用られる極性の高い溶媒であるテトラヒドロフラン(THF)中ではシンジオタクトポリマーができることはよく知られている。しかしながら、その重合反応機構についての詳しい研究はほとんどなく、重合のリビング性を調べたもの[3]や、川端らの初期反応生成物を調べた研究[4]がある程度である。

本章では、THF中、BuLiによるMMAの重合反応について、重水素化モノマーを用いる手法を適用して生成重合体の構造を調べ、その重合機構を明らかにした。

4.2 実験

4.2.1 試剤

MMA-d_8 およびブチルイソプロペニルケトン(BIPK) の合成および精製は、それぞれ第1章および第3章に述べた通りである。

THFは CaH_2 上で還流後、$LiAlH_4$ 上に蒸溜し、これを再度還流した後 $LiAlH_4$ 上に蒸溜して保存し、使用直前に真空蒸溜して用いた。

BuLi および 1,1-ジフェニルヘキシルリチウムは、第3章に述べた方法でそれぞれヘプタン中およびトルエン中で合成した。

4.2.2 重合

重合反応は乾燥窒素気流下、ガラス製重合管中で、第2章に記載した手順に従って行なった。

4.2.3 測定

^1H および ^{13}C NMRスペクトルは JNM-FX100型FT-NMR装置(JEOL)を用いて、それぞれ 100MHz および 25MHz で測定した。重なり合った吸収の中の緩和時間の異なる成分を分離するために、部分緩和スペクトルを測定した。これは、180°パルスを印加したのち適当な待ち時間を置いてから観測用90°パルスを加えることによって、緩和の速い成分は上向きのピークを、また緩和の遅い成分は下向きのピークを示すところをとらえてスペクトルを測定し、両成分を見分ける方法である。Figure 4.2 のスペクトルの例では、緩和の速い成分の T_1 が 0.2秒、遅い成分の T_1 が 5秒程度であったので、180°パルスと90°パルスの間の待ち時間を 0.1秒として、前者の磁化がほぼ零になるようにした。緩和時間の測定は反転回復法によった。

マススペクトルは、JNS-01SG-2型質量分析計(JEOL)を用いて測定した。

数平均分子量は、日立117型分子量測定装置を用い、蒸気圧浸透法で、トルエンを溶媒として 60℃で測定した。

4.2.4 その他

重合体の熱分解、$LiOCH_3$, ブタンおよび BIPKの定量は、第3章に述べた方法で行なった。ただし、$LiOCH_3$ とブタンの定量には TCP (20%, celite 545)を用いた。

$LiOCH_3$ とブタンの定量：液相; TCP (20%, celite 545), カラム; 3 mm×300 mm,
温度; 126°C, 移動相; ヘリウム (8.7 ml/min)

BIPKの定量 ; 液相; PEG 6000 (20%, celite 545), カラム; 3 mm×300 mm,
温度; 150°C, 移動相; ヘリウム (28 ml/min)

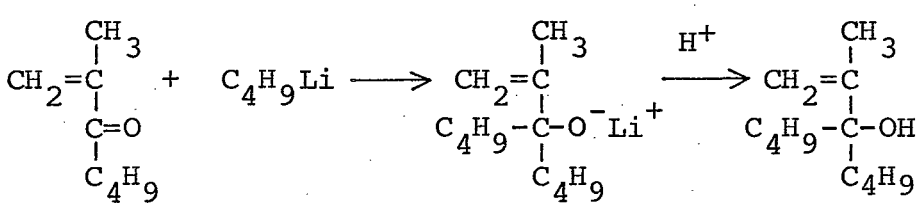
4.3 結果

4.3.1 重水素化メタクリル酸メチルの重合

THF中、-78°Cで BuLiを開始剤に用いて MMA-d_8を重合させた。重合結果をNMRスペクトルによる定量分析の結果と併せて Table 4.1に示す。ポリマーの収率、分子量とも、トルエン中での重合で得られたものよりも高い値であったが、同時にかなりの量のオリゴマーも生成した。

Figure 4.1は、得られたポリマーおよびオリゴマーの ^{1}H NMRスペクトルを示したものである。オリゴマーのスペクトルは、トルエン中同条件で得られたオリゴマーのスペクトル(Figure 3.1(B))と極めてよく似ており、両者の構造がほぼ同じものであることをうかがわせる。0.79 ppmの吸収は開始剤のBuLiに由来するブチル基のメチル水素によるものである。2.57ppmの単一線は、停止剤のメタノールから導入された末端のメチン水素の吸収であると考えられる。また、2.40 ppmの三重線はトルエン中の重合で得られたオリゴマーのスペクトルにも認められたブチルカルボニル基のα-メチレン水素($-CO-\underline{CH_2}-CH_2CH_2CH_3$)の吸収で、オリゴマー分子の中にブチルイソプロペニルケトン(BIPK)単位が含まれることを示している。オリゴマーの ^{13}C NMRスペクトルには 212.88ppmにケトンのカルボニル炭素の吸収が認められた。これもオリゴマー中にBIPK単位が存在することの証拠である。各ピークの吸収強度の定量から、このオリゴマーは1分子中に2.0個のブチル基を有し、そのうち半分はBIPK単位のブチルカルボニル基として導入されていることがわかった(Table 4.1)。

通常のMMAをMMA-d_8と同じ条件で重合させ、得られたオリゴマーの ^{1}H NMRスペクトルを測定すると、4.86および4.94 ppmにジブチルイソプロペニルカルビノールのビニル水素の吸収が認められた。このアルコール(4.A)は、BIPKのカルボニル基にBuLi



(4.1)

(4.A)

Table 4.1 Polymerization of MMA-d_8 with BuLi in THF at -78°C for 24hr[a]

	Yield		$\overline{M}_n$	C_4H_9(total)		C_4H_9CO		Terminal CH	
	g	mmol[b]	$\times 10^{-3}$	mmol	mol/mol[c]	mmol	mol/mol[c]	mmol	mol/mol[c]
Polymer	0.352	0.0099	35.5	0.043	4.4	0.033	3.4[d]	0.010	1.0[d]
Oligomer[e]	0.214	0.208	1.03	0.424	2.0	0.184	0.9	0.194	0.9
oligomer[f]	0.210	0.187	1.14	0.381	2.0	0.184	1.0	0.194	1.0

[a] MMA-d_8 5.05mmol, BuLi 0.5mmol, THF 5ml.

[b] Calculated from the yield and $\overline{M}_n$.

[c] Represents the number of butyl group or terminal methine proton per a polymer or oligomer molecule.

[d] The amount of C_4H_9CO group was calculated as follows: $[C_4H_9(\text{total})] - [C_4H_9CO] = 1$ mol/mol.

[e] The values for the methanol-soluble fraction, which includes dibutyl isopropenyl carbinol.

[f] The corrected values for the coexistence of the dibutyl isopropenyl carbinol.

が付加して生成するもので、トルエン中の重合でも極く少量生成していることは、第3章に述べた通りである。 NMRスペクトルより求めたアルコール(4.A)の生成量は、オリゴマー中のMMA単位に対して1.24モル%であった。 MMA-d_8の重合でも同じ比率で(4.A)が生成したものとして、MMA-d_8のオリゴマーの収量，数平均分子量およびオリゴマー中のブチル基の量を補正したところ、Table 4.1に示したように、オリゴマー1分子あたりのブチル基、ブチルカルボニル基および末端メチン水素の数は、それぞれ 2.0，1.0 および 1.0となり、未補正の値とあまり変らぬ値であった。 ブチル基の総数とブチルカルボニル基の数との差は 1.0 であり、これは開始反応でオリゴマーの末端に導入されたブチル基に相当し、ここに得られた結果が妥当なものであることを示している。

ポリマーのスペクトル(Figure 4.1 (B))は、オリゴマーのスペクトルとも、またトルエン中の重合で生成するポリマーのスペクトル(Figure 3.1 (A))とも大きく異なっており、特に 2.5 ppm 付近のカルボニル基α-メチレン水素の吸収領域は特徴的である。

メチル水素の吸収は 0.85 ppm にみられ、オリゴマーのそれよりやや低磁場側にあり、Figure 4.2 (A)に示した BIPKとMMAのラジカル共重合体中のBIPK単位のメチル水素の吸収位置に一致している。カルボニル基α-メチレン水素の吸収領域には、2.40ppmの三重線とともに 2.55 ppm を中心とする幅広い吸収が認められる。また、1.5 ppm付近の複雑な吸収はブチルカルボニル基のβ-メチレン水素によるものである。これらの吸収について求めたスピン-格子緩和時間(T_1)をTable 4.2に示した。

2.40 ppmの三重線は、トルエン中での重合で得られたポリマーのスペクトルにもみられるもので、そのT_1の値(1.1秒)を考え合せて、ポリマー鎖の末端の近くに存在するBIPK単位のカルボニル基α-メチレン水素に帰属することができる。

2.55 ppmの幅広いピークの吸収位置は末端メチン水素の吸収位置に一致するが、その強度はメチン水素1個分をはるかに越えている。このピークはBIPKとMMAのラジカル共重合体中のブチルカルボニル基α-メチレン水素の吸収と化学シフト、吸収波形ともよく一致し、同時に 1.2~1.6 ppmのβ-メチレン水素の吸収もオリゴマーに比べて

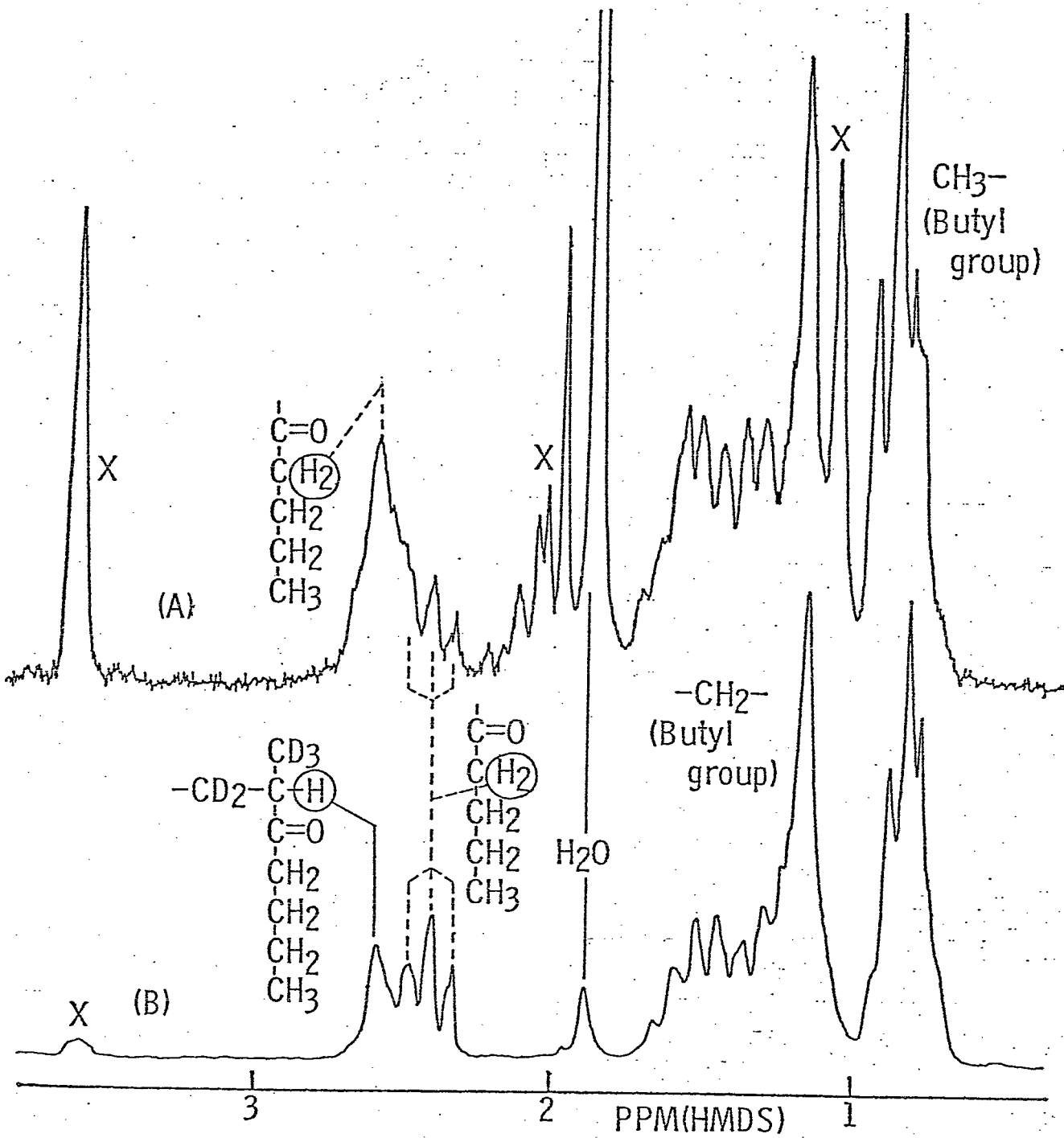


Figure 4.1 ^{1}H NMR spectra of the polymer(A) and oligomer(B) prepared with BuLi in THF at -78°C

X: Signals due to the residual protons in the monomer units.

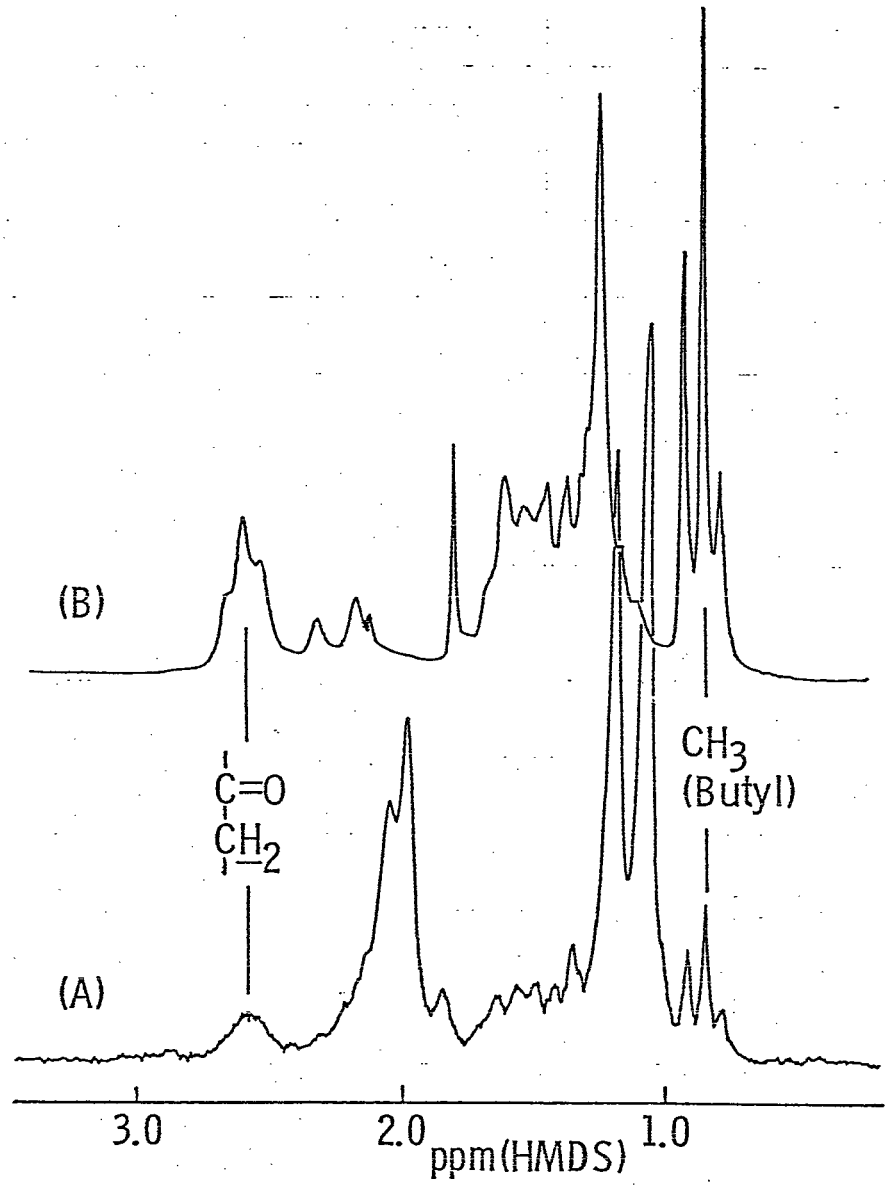


Figure 4.2 ^{1}H NMR spectra of (A) copolymer of MMA and butyl isopropenyl ketone and (B) poly(butyl isopropenyl ketone) measured in nitrobenzene-d_5 at 110°C.

かなり強くなっている(Figure 4.1 (A))。これらの事実は、この2.55ppmの吸収が、末端メチン水素の吸収と、2.40ppmに三重線を示すカルボニルメチレン水素とは異なる環境にあるカルボニルメチレン水素の吸収との重なったものであることを示している。

ポリマーの部分緩和スペクトルを測定したところ、この2.55ppmのピークは、緩和の速い幅広い成分と、緩和の遅い単一線とから成るものであることがわかった(Figure 4.3)。後者が末端メチン水素のシグナルであることは明らかである。一方、前者の幅広い成分のT_1は0.21秒で、2.40ppmの三重線のT_1より1桁近く短い

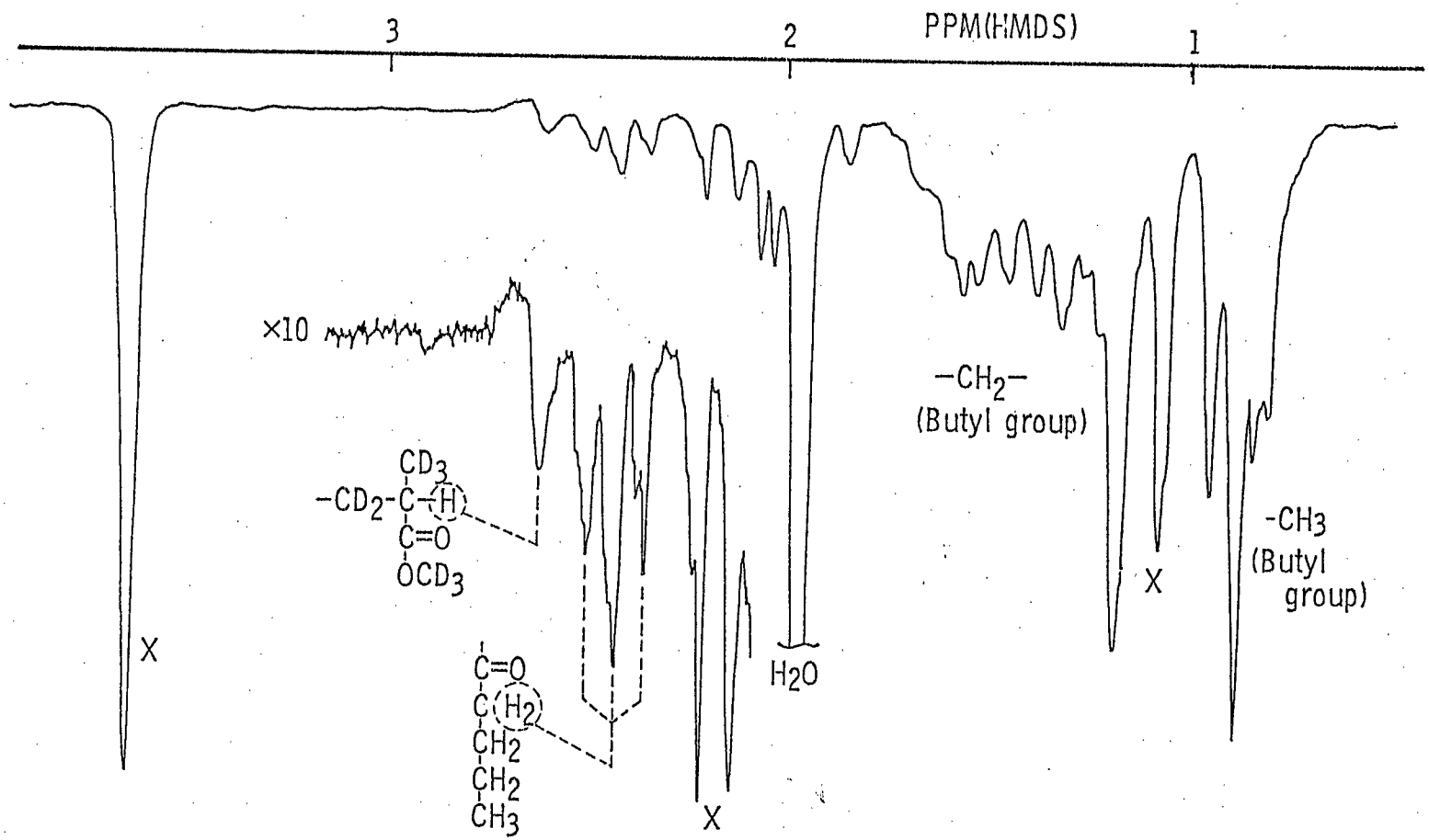


Figure 4.3 A partially relaxed Fourier transformed NMR spectrum in nitrobenzene-d_5 at 110°C of the polymer prepared in THF with BuLi at -78°C Pulse sequence: (180°-0.10sec-90°-10sec), 4000 accumulations.

Table 4.2 ^{1}H spin-lattice relaxation times(sec) of the protons in butyl groups measured in nitrobenzene-d_5 at 110°C

Polymer	$\underline{CH_3}CH_2CH_2CH_2-$ (0.85ppm)	$-CO-\underline{CH_2}CH_2CH_2CH_3$ (2.55ppm)	(2.40ppm)	$-CO-CH_2\underline{CH_2}CH_2CH_3$ (1.52ppm)
Poly(MMA-d_8)[a]	1.6	0.21	1.1	0.57
Poly(BIPK[d])[b]	1.3	0.12	—	0.39
Poly(BIPK[d]-co-MMA)[c]	1.7	0.14	—	—

a. Prepared in THF with BuLi at -78°C.

b. Prepared in THF with BuLi at -78°C.

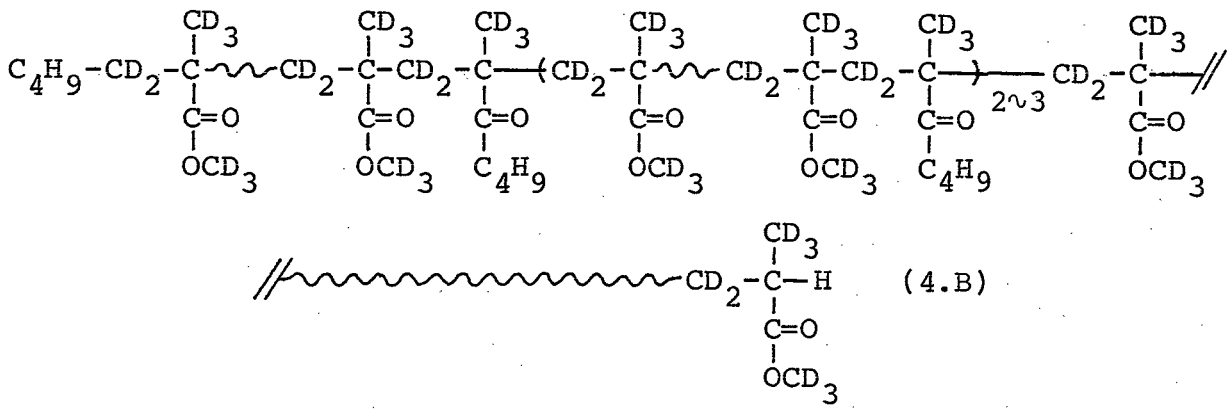
c. Prepared in toluene with AIBN at 60°C.

d. Butyl isopropenyl ketone.

値であった。1.5 ppm付近のカルボニルβ-メチレン水素のピーク群のうち、1.52ppmのピークのT_1は0.57秒であった。これら2つのT_1の値はBIPKの単独重合体の相当するピークのT_1よりやや長い値ではあるが、まわりを重水素で取り囲まれていることを考慮すれば、このブチルカルボニル基は、ポリマー鎖の端ではなく、比較的内部に共重合して取込まれたBIPK単位に属するものと考えるのが妥当である。

メチル水素の吸収強度の定量より、ポリマーは1分子中に平均4.4個のブチル基を含むことがわかった(Table 4.1)。このうち1個は開始末端のブチル基と考えるのが妥当であるから、残り3.4個のブチル基は、BIPK単位のブチルカルボニル基としてポリマー中に導入されたものと考えられる。2.40ppmの三重線の吸収強度はブチルカルボニル基1個分に相当する。これと2.55ppmの幅広いピークの強度からブチルカルボニル基3.4個分に相当する強度を差引くと、末端メチン水素1個分に相当する部分が残った。このことは上述のスペクトルの帰属が正しいことを裏付けるものであり、ポリマー鎖中に導入された複数のBIPK単位のうち、1個はポリマー鎖の末端近傍に、残り2~3個はポリマー鎖の比較的内部に存在していることになる。

その構造はおよそ次のように書き表わすことができる。

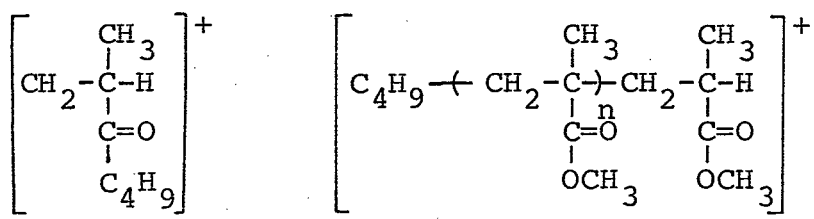


(4.B)

4.3.2 オリゴマーのマススペクトル

THF中−78°CでBuLiを開始剤に用いてMMAを重合させ、得られたメタノール可溶のオリゴマーをヘプタンで抽出し、ヘプタン可溶のより低分子量のオリゴマー(数平均分子量443)を得た。このオリゴマーのFDマススペクトルにはM/e=385と285のピークが認められた。これはそれぞれ、BIPK単位を1個ずつ含む3量体および2量体の(M+1)ピークに相当する。またこのスペクトルにはMMA単位のみからなるオリゴマーに対応するピークは検知されず、各オリゴマー分子はBIPK単位を必ず1個ずつ含んでいるものと考えられる。

Figure 4.4には、同じ試料のEIマススペクトルを示した。ここにはM/e=127のピークとともに、158+100n (n=0〜5)で表わせる一連のピークが観測される。それぞれは次に示すフラグメントのピークと考えられる。



Fragment A　　Fragment B

M/e=127　　M/e= 158+100n (n=0〜5)

フラグメントBの系列は、オリゴマーからBIPK単位すなわちフラグメントAが

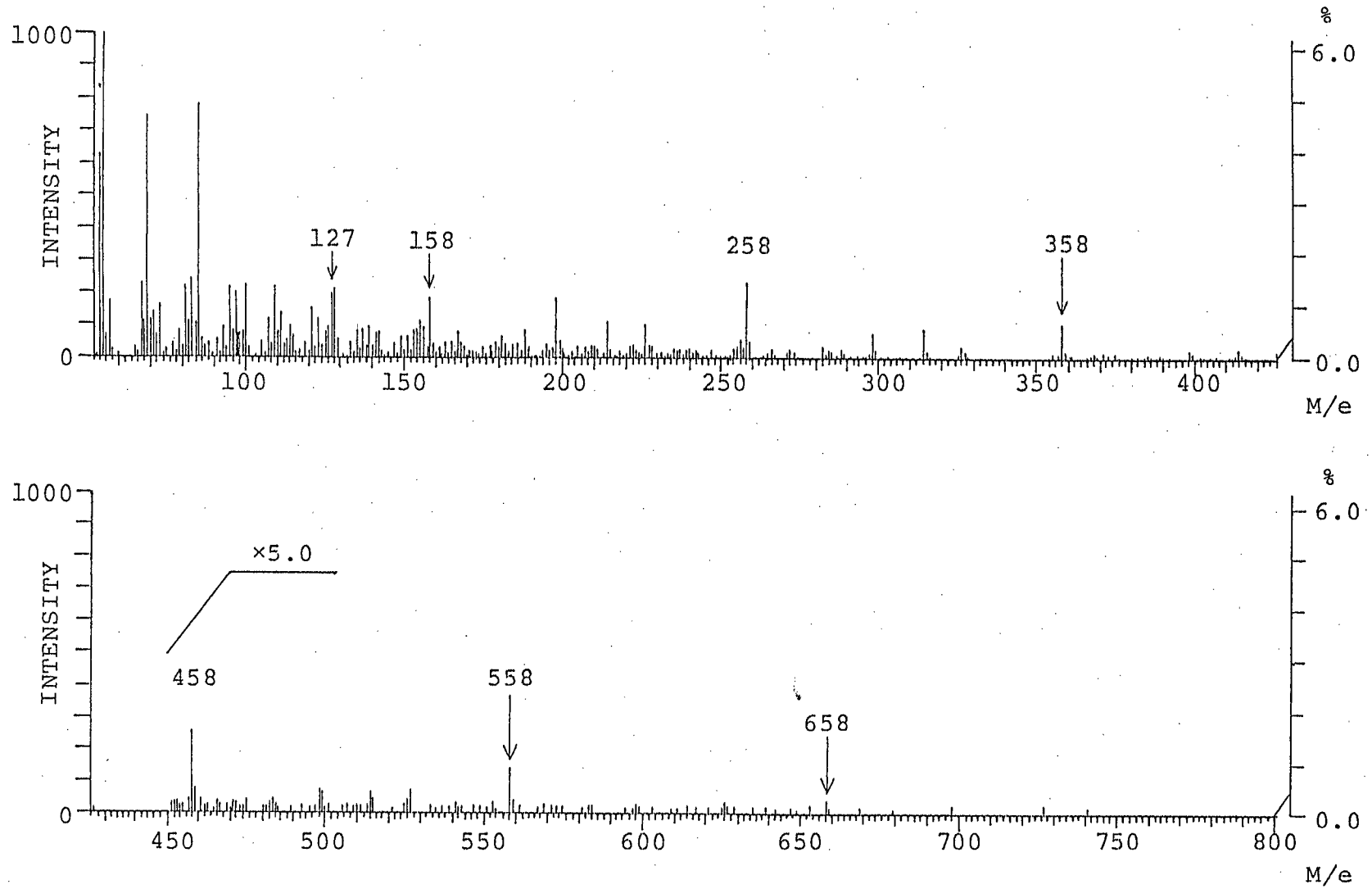
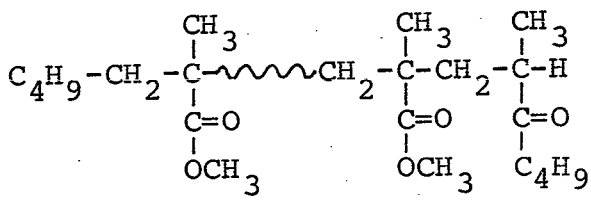


Figure 4.4 EI mass spectrum of the heptane-soluble fraction of the oligomer prepared in THF with BuLi at -78°C

脱離して生成し、フラグメントBからさらにMMA単位が脱離してより重合度の低いフラグメントになると考えられる。もしBIPK単位がオリゴマーの末端に位置せず、MMA単位が先に脱離してBIPK単位を含むフラグメントが生成するようなことがあれば、M/e = 184 + 100n で表わせるピークが検知されるはずである。実際にはこのようなピークが存在しないことから、オリゴマー中のBIPK単位は、その停止末端に結合しており、その構造は次のように表わせることは明らかである。



(4.C)

4.3.3 ポリマーの熱分解

THF中の重合で得られたMMAのポリマー(数平均分子量 31,900)を真空下、加熱分解した。得られた揮発成分(収率64%)はその96%がMMAモノマーで、MMAに対して0.99モル%のBIPKを含んでいた。この値は、ポリマー1分子が3.4個のBIPK単位を含んでいる場合のBIPK単位のMMA単位に対する量比(1.03モル%)とよい一致を示している。この結果からも、THF中の重合ではトルエン中に比べてより多くのBIPK単位がポリマー鎖中に導入されていることは明らかである。

4.3.4 重合反応の経時変化

BuLiによるMMAのTHF中−78°Cでの重合を重合時間を変えて行なった。生成ポリマーおよびオリゴマーの収率−時間曲線をFigure 4.5に示す。

オリゴマーはトルエン中での重合の場合と同様に重合初期に速やかに生成し、以後ほとんど増加しない。一方、ポリマーの生成速度は、極性溶媒中の重合であるにもかかわらず、最初の2時間ほどはトルエン中での重合速度(Figure 3.8)よりもむしろ遅く、重合開始後3時間で急に速くなり、ポリマーの生成量が急速に増加する。

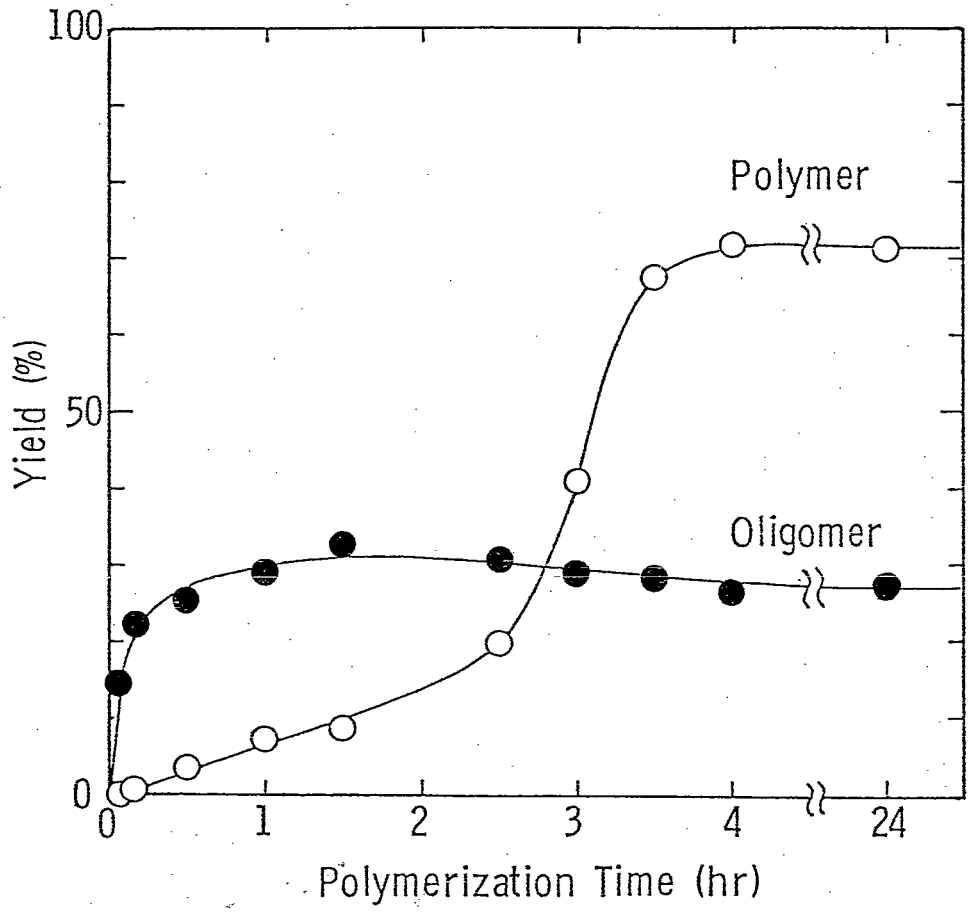


Figure 4.5 Polymerization of MMA with BuLi in THF at -78°C
MMA 10mmol, BuLi 1.0mmol, THF 10ml.

Figure 4.6は、1,1-ジフェニルヘキシルリチウムを開始剤として、同じ条件下でMMAを重合させた場合のいくつかの重合時間におけるポリマーおよびオリゴマーの収率をプロットしたものである。BuLiとは異なり、開始剤効率が高いため、この条件では生成物の大部分はメタノールに可溶の比較的低分子量のものであった。重合反応は最初の数分でほぼ完了しており、BuLiによる重合(Figure 4.5)にみられた複雑な挙動とは対照的である。

Figure 4.7にはトルエン中およびTHF中、BuLiによるMMAの重合を10分間で停止して得られた反応混合物のガスクロマトグラムを示した。トルエン中の重合のクロマトグラムには、BIPKのピークはほとんど認められないのに対して、THF中の重合ではこの時点でBIPKが残存していることがわかる。

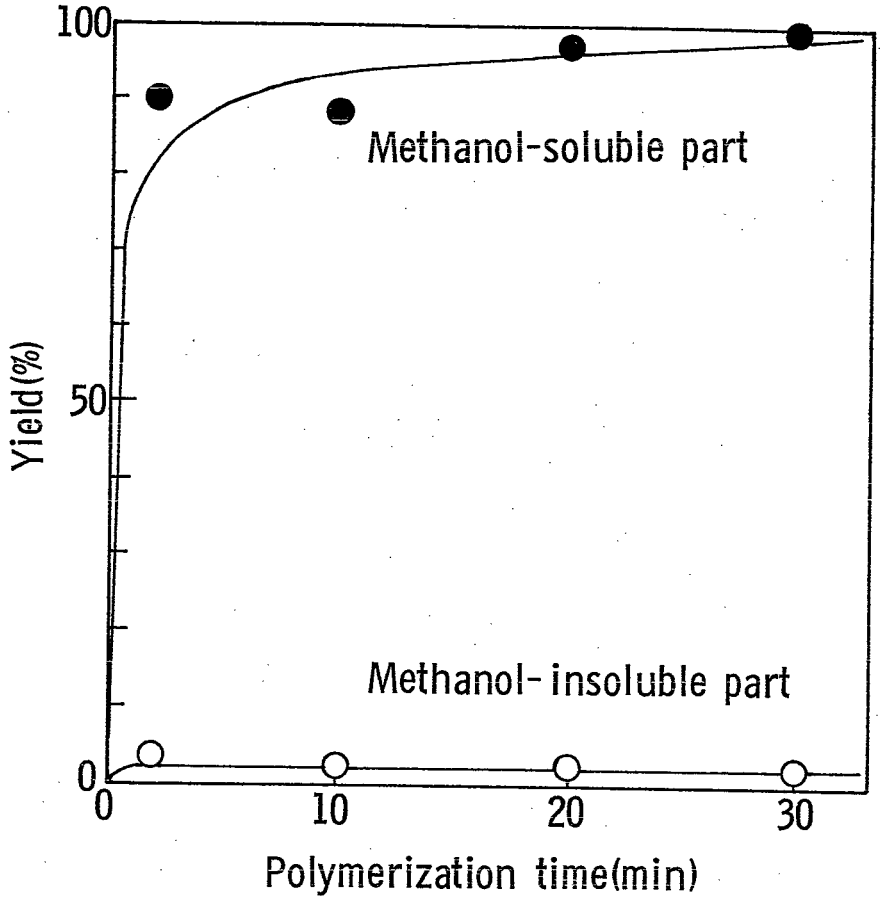


Figure 4.6 Polymerization of MMA with 1,1-diphenylhexyl-lithium in THF at -78°C

MMA 10mmol, 1,1-diphenylhexyllithium 1.0mmol, THF 10ml.

重合系中のBIPKの量は、Figure 4.8に示すように、重合の進行とともに減少し、ポリマー生成量の急激な増加が観測された重合開始後3時間でほぼ零になっている。

Figure 4.9には、同じく反応開始後10分で重合を停止して得られた反応混合物中のFigure 4.7に示したものよりも低沸点の成分を調べたガスクロマトグラムを示した。空気のピークのあとにブタンのピークが、またヘプタンのピークの前にメタノールのピークが認められる。用いたBuLiに対して、ブタンは44%、メタノールは56%に相当する量が生成していた。

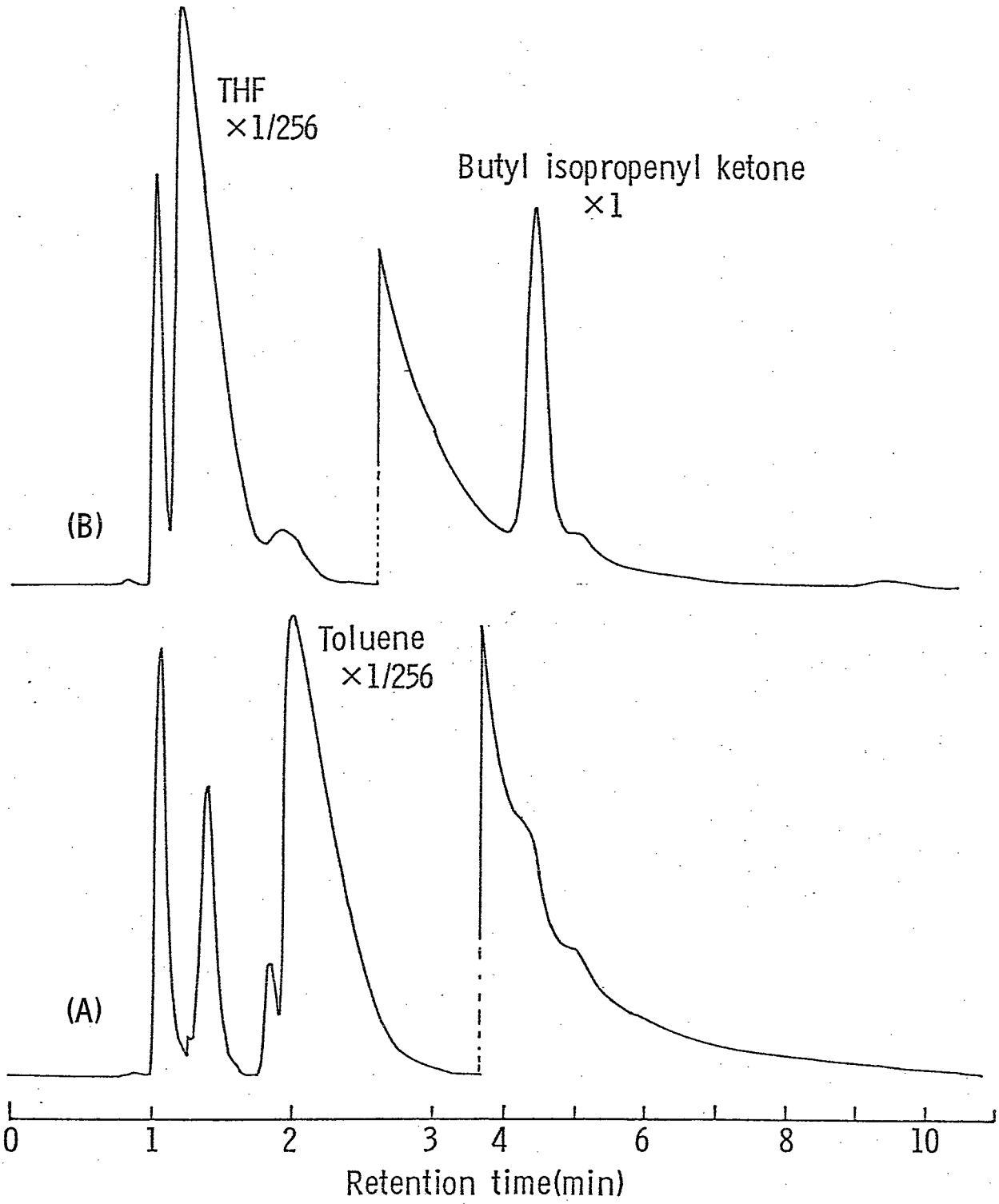


Figure 4.7 Gas-phase chromatograms of the polymerization mixtures of MMA with BuLi in toluene(A) and in THF (B) -78°C for 10min.

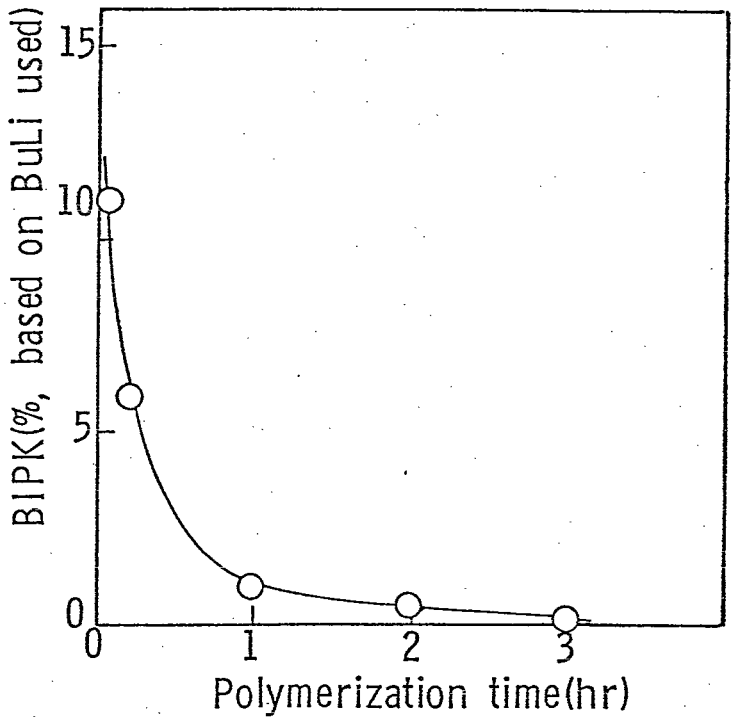


Figure 4.8 Amount of butyl isopropenyl ketone in the polymerization of MMA with BuLi in THF at -78°C

MMA 10mmol, BuLi 1.0mmol, THF 10ml.

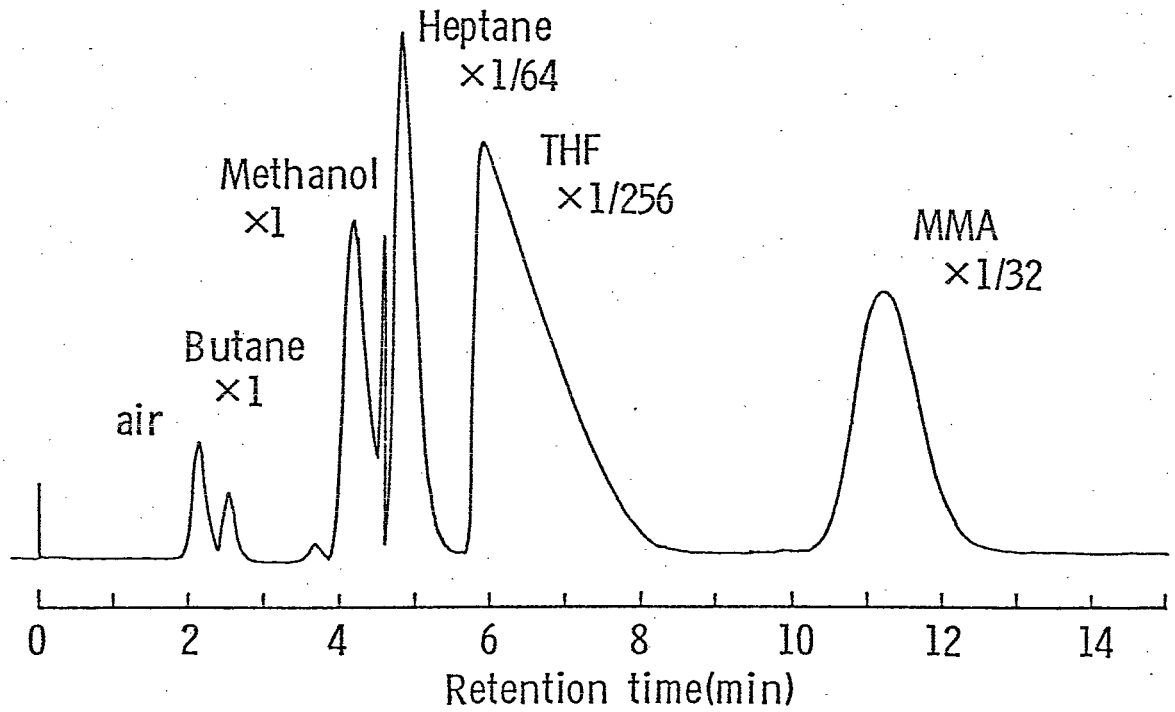


Figure 4.9 A gas-phase chromatogram of the low boiling fraction obtained from the polymerization of MMA with BuLi in THF at -78°C for 10min.

MMAのBuLiによる重合をメタノール-d_1 (CH_3OD)で停止し、第3章に記したトルエン中での重合の場合と同様にして、生成したブタンをマススペクトル法で分析した[5]。また、MMA-d_8を重合させてメタノールで停止した系についても同様にしてブタンを分析した。それぞれのマススペクトルをFigure 4.10に示す。いずれのスペクトルにもブタン-1-dのピーク(M/e=59)とブタンのピーク(M/e=58)が共存しており、ブタンの一部は重合系中でモノマーあるいはポリマーとBuLiとが反応して生成したものであり、他は未反応のまま残存していたBuLiがメタノールあるいはメタノール-d_1と反応して生成したものであることを示している。

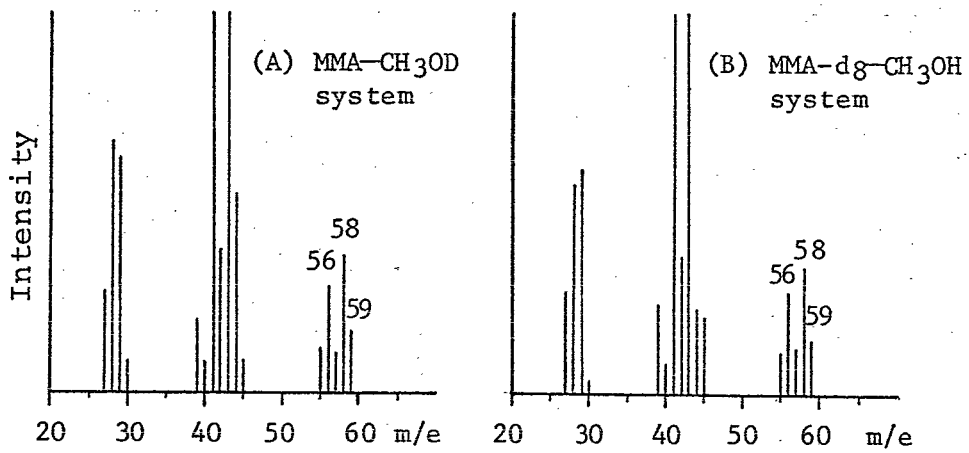


Figure 4.10 Mass spectra of the butane fractions from MMA-CH_3OD(A) and MMA-d_8-CH_3OH(B) systems in THF for 10min.

4.3.4 ポリマーおよびオリゴマーアニオンによる水素引抜き反応の可能性

MMA-d_8をBuLiで重合させ、メタノールを添加して重合反応を停止して得られたポリマーおよびオリゴマーはいずれも末端にメチン水素を持っている(Table 4.1)。ポリマーおよびオリゴマーに含まれるBIPK単位のカルボニル基α-メチレン水素はかなりの酸性を有すると考えられるので、生長アニオンがこの水素を引抜いて失活し、重合反応中にすでに末端メチン水素を持っている可能性がある。

この点を確めるために、MMA-d_8の重合をメタノール-d_4で停止し、生成ポリマーおよびオリゴマーを^{1}H NMRで分析した。その結果をTable 4.3に示す。

Table 4.3 Polymerization Terminated with CD_3OD of MMA-d_8 with BuLi in THF at -78°C for 24hr[a]

	Yield		$\bar{M}_n$	C_4H_9 (total)		Carbonyl methylene protons		Terminal CH	
	g	mmol[b]	$\times 10^{-3}$	mmol	mol/mol[c]	mmol	mol/mol[c]	mmol	mol/mol[c]
Polymer	0.308	0.0086	35.7	0.037	4.3	0.058	6.8	—	—
Oligomer[d]	0.149	0.160	0.93	0.353	2.2	0.244	1.52	0.098	0.61

[a] Monomer 4.2mmol, BuLi 0.42mmol, THF 10ml.

[b] Calculated from the yield and $\bar{M}_n$.

[c] Represents the number of butyl group or terminal methine proton per a polymer or oligomer molecule.

[d] The corrected values for the coexistence of the dibutyl isopropenyl carbinol.

この反応系で上に述べたような水素引抜き反応が全く起っていなければ、オリゴマーは末端メチン水素を持たず、カルボニルメチレン水素を2個有するはずである。ところが、メタノール-d_4で重合を停止したにもかかわらず、本重合系から得られたオリゴマーは、1分子あたりに末端メチン水素を0.6個含み、カルボニルメチレン水素は2個より少なく、1.5個含まれていた(Table 4.3)。この結果は、オリゴマーアニオンの一部は重合をメタノール-d_4で停止する以前に、カルボニル基のα-メチレン水素を引抜いて失活しており、そのメチレン基がメタノール-d_4で重水素化されたことを意味している。カルボニルメチレン水素の減少がBIPK単位そのものの減少によるものでないことは、ブチル基の総数が1分子あたりほぼ2個であることから明らかである。

-78°Cで、THF中にBuLiを加えて36時間後にメタノール-d_1を添加し、生成したブタンをマススペクトルで分析[5]したところ、ブタン-d_1が検出され、BuLiによるTHFからの水素引抜きはこの条件では起っていないことがわかった。従って，ポリマーあるいはオリゴマーアニオンの溶媒からの水素引抜き反応は考慮する必要がないと思われる。

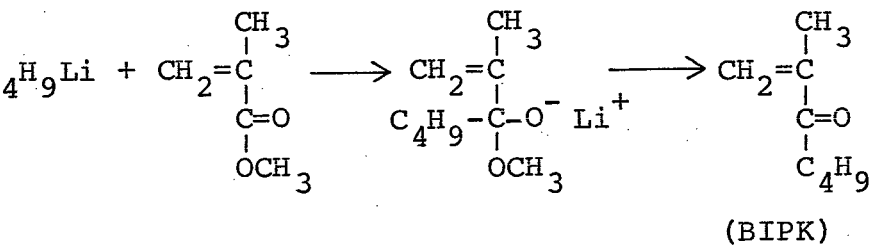
ポリマーアニオンによるカルボニルメチレン水素の引抜きも同様に起っていると思われるが、この場合は末端メチン水素の吸収とカルボニルメチレン水素の吸収とが重なっているため、メタノール-d_4で停止することによっていずれが重水素で置換された形になっているのかをそのまま区別することはできない。しかしながら、このポリマーの部分緩和スペクトルを調べると、Figure 4.3に示したものと同様に2.5 ppmの吸収に緩和の遅い末端メチン水素に相当する単一線が2.57 ppmに存在することが確認され、ポリマーアニオンによる水素引抜きがある程度起っていることは確実である。

4.4 考察

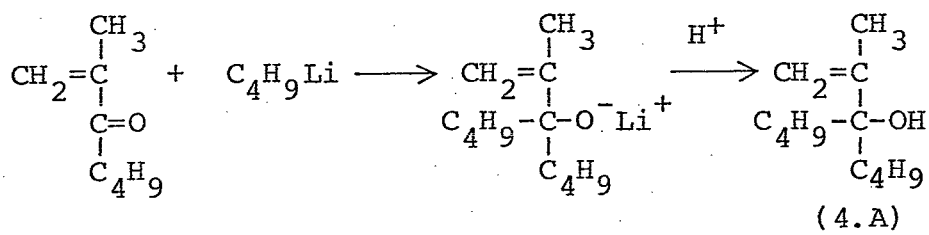
4.4.1 THF中−78℃におけるBuLiによるMMAの重合反応機構

トルエン中の重合反応では、第3章で明らかにしたように、重合初期に生成するBIPKがその後の反応の形式を定めるうえで重要な役割を果している。THF中−78℃での重合で得られるオリゴマーには、トルエン中の重合で生成するものと同様、その停止末端にBIPK単位が1個含まれている。一方ポリマーは、トルエン中のそれが1個のBIPK単位を含んでいたのに対し、結合位置の異なるBIPK単位を3〜4個含んでいる。これらの生成重合体の構造に関する知見等をもとに、THF中での重合機構について述べる。

MMAとBuLiの反応では、MMAのビニル基にBuLiが付加する反応と、カルボニル基に付加する反応とが起こる。後者の反応では続いてLiOCH$_3$が脱離してBIPKが

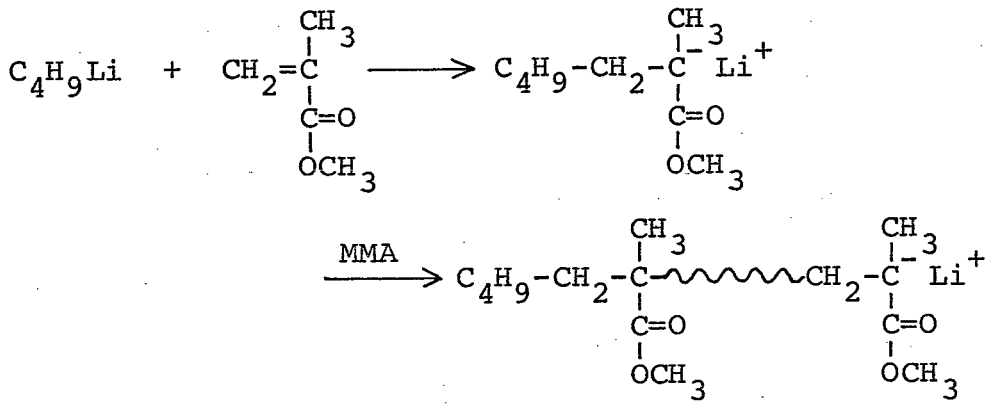


生成する(4.2)。BIPKの一部は再度BuLiの攻撃を受け、ジブチルイソプロペニルカルビノール(4.A)が生成する(4.1)。このアルコールはトルエン中の重合でも極く少量生



成していたが、THF中の重合系では、生成したBIPKの9%がBuLiによるカルボニル攻撃を受け、(4.A)に変化している。

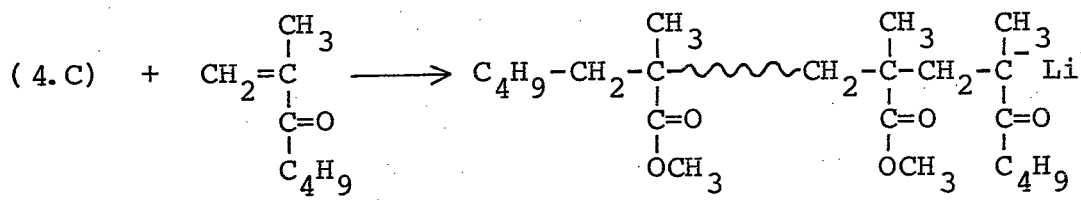
MMAのビニル基へのBuLiの付加によって生成するMMAのアニオンはMMAを順次付加してMMAのオリゴマーアニオン(4.C)に生長する(4.3)。



(4.3)

(4.C)

第3章において詳細に述べたように、BIPKはMMAよりもアニオンに対する反応性が高く、そのため過剰に存在するMMAより優先してMMAアニオン(4.C)に付加し、末端がBIPK単位のアニオン(4.D)を生成する(4.4)。



(4.4)

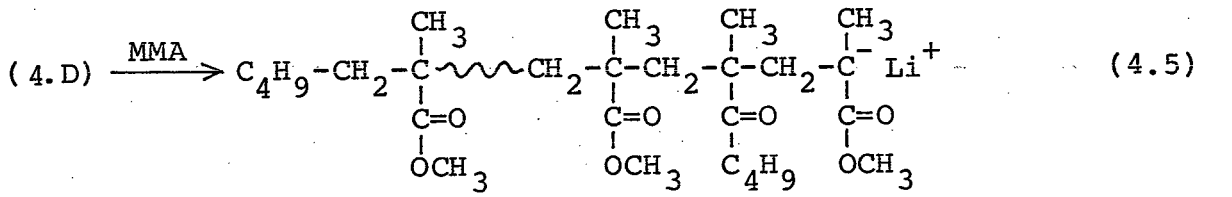
(4.D)

ここで生成したBIPKのアニオンはMMAアニオンよりモノマーに対する反応性が著しく低いため、(4.D)の大部分はこれ以上生長することなしに、重合終了後、末端にBIPK単位を1個含むオリゴマーとして回収される。また、Figure 4.5にみられるように、その生成量は重合反応の初期に速やかに一定値に達し、以後は増加しない。

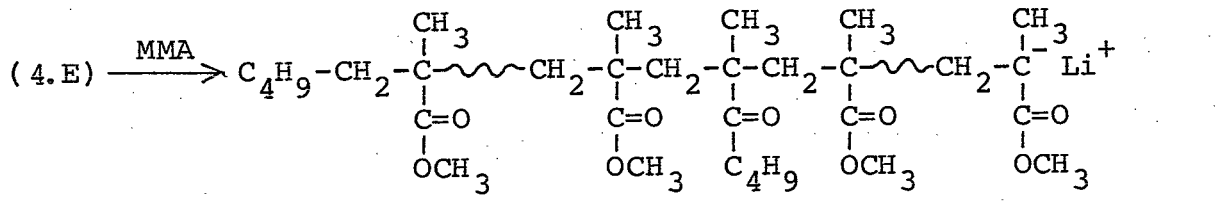
いま、アニオン(4.D)に再度MMAが付加した場合、その時点でBIPKが存在しなければ、そのままMMAを次々と付加してポリマーアニオンに生長するはずである。トルエン中の重合ではこのような機構でポリマー生成することはすでに述べたとおりである。

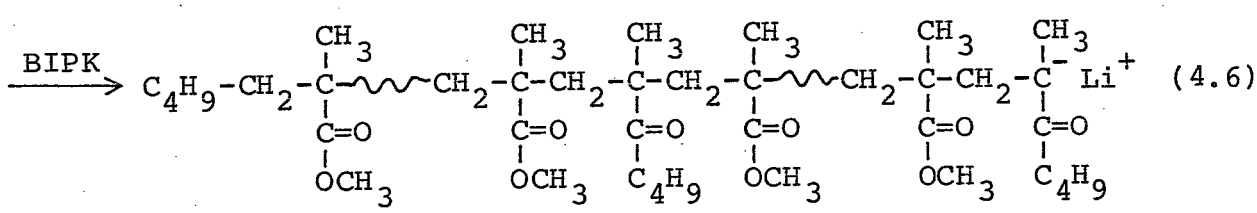
ところが、THF中の重合では、Figure 4.7から明らかなように、重合初期にアニオン(4.D)が生成した後も、なお未反応のBIPKが残存している。従って、オリゴマーアニオン(4.D)が一旦MMAを付加してMMAアニオン(4.E)に変った後、さらに

BIPKを付加して再び活性の低いBIPKアニオン(4.F)に戻ってしまう(4.6)。



(4.E)

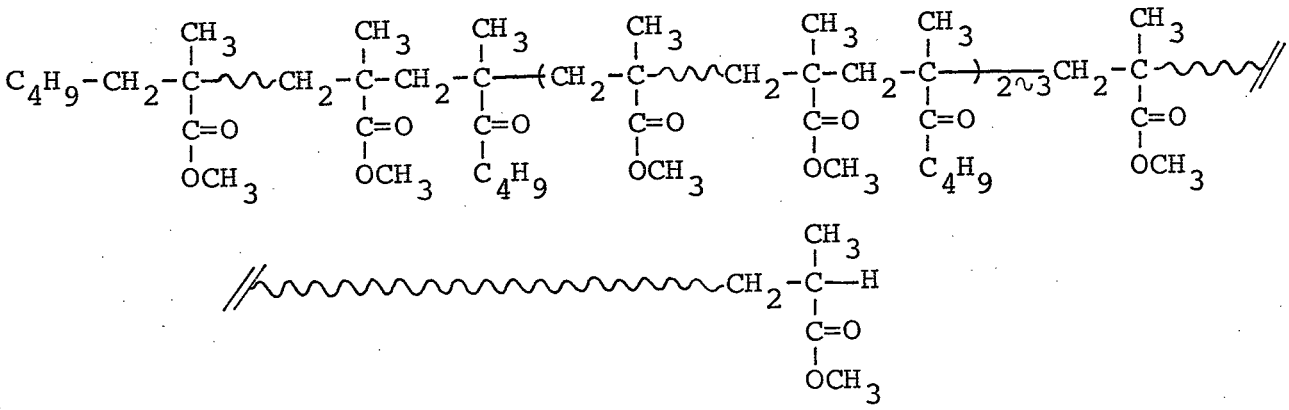




(4.F)

BIPKが残存する間はこのような反応が繰返されて、複数のBIPK単位がポリマー中に導入され、またポリマーアニオンの生長が制限される。BIPKがほぼ完全に消費されるのは重合開始後、約3時間を経た時点であり(Figure 4.8)、このあとポリマーの収率が急速に増大するのは、MMAアニオンによる生長反応が速やかに進行するためである。

このような反応機構によって生成するポリマーは、およそ次のような構造をもつことになる。



(4.G)

なおBIPK単位の間につながるMMA単位の数は、反応の進行とともにBIPKの濃度が減少することから考えて、後になるほど多くなると推察される。

トルエン中とTHF中の重合反応の機構にこのような差違が生じるのは、先にも述べたようにBIPKの生成量の違いが原因であると考えられる。Table 4.4には、トルエン中およびTHF中の重合反応で生成するポリマーおよびオリゴマー分子の数と、その中に含まれるBIPK単位の数を使用したBuLiに対する百分率で示した。この表より明

Table 4.4 Amounts of molecules of polymer and oligomer and butyl isopropenyl ketone units in them

	Amount(%)[a]	
	in toluene	in THF
Polymer and oligomer	52	39
Butyl isopropenyl ketone units in the polymer and oligomer	38	43

a. Percentage based on the BuLi used.

らかなように、トルエン中ではBIPK単位よりも生成重合体の数の方が多く、THF中ではこれが逆になっている。すなわち、トルエン中の重合ではBuLiによるMMAのカルボニル攻撃反応よりビニル付加反応の方が起り易く、そのためビニル攻撃で生成するMMAのアニオンの生長反応の途中にBIPKが1個ずつ付加すれば、それですべてのBIPKが消費され残存するものはないことになる。一方、THF中の重合では、わずかながらビニル攻撃よりもカルボニル攻撃の方が起り易く、MMAアニオンにBIPKが1個ずつ付加したあとも、BIPKが残存している。その数はわずかなものではあるが、全MMAアニオンのうちポリマーアニオンの分子のモル数は約0.01 mmol(5.0%)と非常に少なく、未反応のBIPKの数はポリマーアニオンの生長反応に影響を与えるに十分な量である。

Cameronら[6,7]は、スピンラベル化ポリMMAのESRによる研究から、THF中BuLiによる重合で生成するポリマーにはBIPK単位が存在すると報告している。しかし

この研究では ポリマー中のBIPKの数やその結合位置についての情報は全く得られていない。本研究では、NMRを用いてBIPK単位を検出し、ESRでは得ることのできなかったこれらのより詳細な知見を得ることができ、重合反応機構をほぼ完全に解明することができた。

1,1-ジフェニルヘキシルリチウムを開始剤に用いた場合には、そのアニオンのかさ高さのためにカルボニル付加反応が抑制され[8]、イソプロペニルケトン誘導体はほとんど生成しないものと考えられる。この重合では、反応開始後速やかに生長反応が進行し、BuLiによる重合でみられる重合初期の緩慢な生長段階は認められない(Figure 4.6)。これはBIPKの存在が生長反応の進行を抑制していることの裏づけの一つの証拠である。また、MMA-d_8をTHF中 -78°Cで1,1-ジフェニルヘキシルリチウムを用いて重合させると、1分子あたり1個のジフェニルヘキシル基を持つ低分子量のポリマー(数平均分子量 2640)が得られ、開始剤効率も 96 %とほぼ100%に近かった[10]。

4.4.2 BuLiの物質収支

MMAのBuLiによる重合では、これまでBuLiの物質収支が明らかでされていなかったが、第3章に述べたトルエン中での重合については、生成重合体中に含まれるブチルカルボニル基を考慮に入れることによって100% BuLiの行方を明らかにすることができた。これにならって、THF中の重合についてBuLiの物質収支を調べた結果がTable 4.5である。

BuLiに由来するブタン、開始末端のブチル基，BIPK単位のカルボニルブチル基およびジブチルイソプロペニルカルビノールのブチル基を合計すると、使用したBuLiの98.1%に相当する量になり、THF中の重合についてもBuLiの物質収支をほぼ100%明らかにできた。

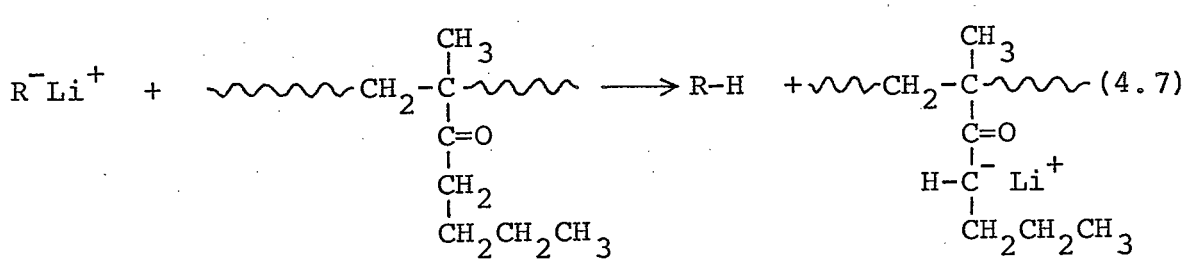
Figure 4.5 Fate of the Initiator in the Polymerization of MMA in THF with BuLi at -78°C

		Amount (%)[a]
Butane		4.8
$Bu-CH_2-C(CH_3)(COOCH_3)-$	Polymer	2.0
	Oligomer	39.3
BuCO-	Polymer	6.6
	Oligomer	36.8
$CH_2=C(CH_3)-$ $Bu-C(Bu)-OH$		8.6
	Total	98.1

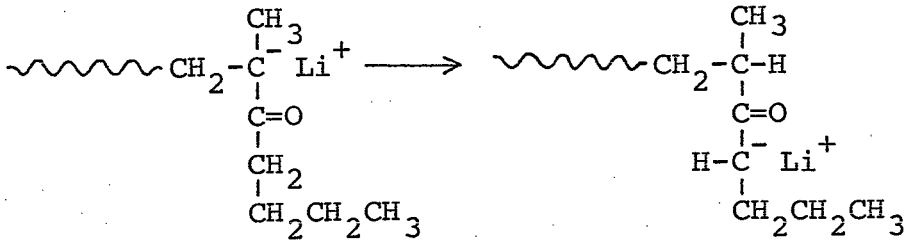
[a] Percentage based on the BuLi used.

4.4.3 ポリマーおよびオリゴマーアニオンによる反応

THF中-78°Cでの BuLiによるMMAの重合をメタノールで停止して得られたポリマーおよびオリゴマーはそれぞれ1個の末端メチン水素を有していたが、この事実のみからそのアニオンが重合反応の最後までリビングであったと結論することはできない。この反応をメタノール-d_4で停止してもポリマーあるいはオリゴマー分子の一部は末端メチン水素を含んでいたからである(Table 4.3)。この水素は、ブチルカルボニル基のα-メチレン水素がポリマーあるいはオリゴマーアニオンによって引抜かれたものと思われる。



この時に得られるオリゴマーの末端メチン水素の量は、オリゴマー中のカルボニルα-メチレン水素の減少量とほぼ一致する(Table 4.3)。このことは、オリゴマーアニオンの水素引抜き反応は Cameron ら[7,9]が提案した下記のような分子内の水素移動によることを示しているのかもしれない。



(4.8)

オリゴマーの末端はすべてメチン基であることから、トルエン中の重合の場合のように末端が環化したものはないと考えられる。これは、末端アニオンと対イオンが THF によって強く溶媒和されており、またシンジオタクトポリマーが Figure 4.11 のようにジグザクのコンホメーションを取り易く、生長アニオンがその前々末端単位のエステル基と反応し難いためと考えられる。

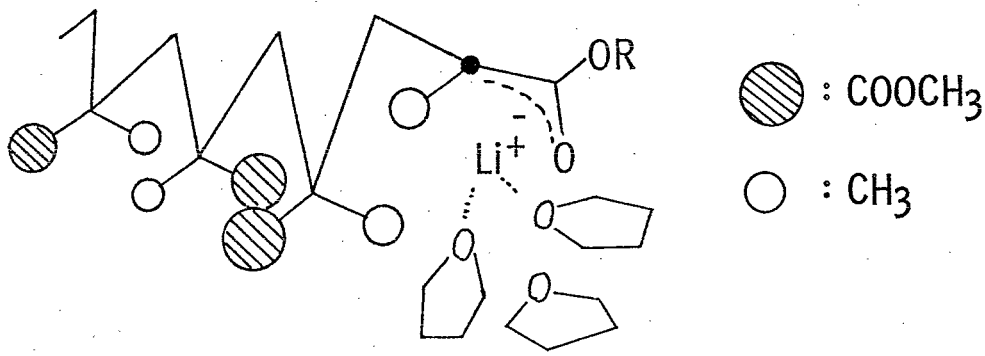


Figure 4.11 Terminal model for syndiotactic active species

第4章 引用文献

1) I. Mita, Y. Watanabe, T. Akatsu, H. Kambe, Polymer J., 4, 271(1973)
2) P. E. M. Allen, D. O. Jordan, M. A. Naim, Europ. Polym. J., 8, 271(1972)
3) F. Wenger, Chem. & Ind., 1094(1959)
4) N. Kawabata, T. Tsuruta, Makromol. Chem., 86, 231(1965)
5) K. Hatada, T. Kitayama, H. Yuki, Polymer J., 12, 535(1980)
6) A. T. Bullock, G. G. Cameron, J. M. Elson, Polymer, 15, 74 (1974)
7) A. T. Bullock, G. G. Cameron, J. M. Elson, Europ. Polym. J., 13, 751(1977)
8) D. M. Wiles, S. Bywater, Trans. Faraday Soc., 61, 150(1965)
9) G. G. Cameron, private communication.
10) K. Hatada, T. Kitayama, H. Yuki, unpublished data.

第5章 重水素化モノマーの共重合への応用

（序節）　先の4章ではポリマーの末端基の同定ならびに定量をもとに重合反応機構を解明することができた。本章では重水素化モノマーと水素を含む他のモノマーとを共重合させるという手法による重水素化モノマーの新たな利用面について述べる。その1つは、ラジカル共重合反応で異種モノマー間の結合を生成する交差生長の段階での立体規則性に関するものであり、他の1つは、この共重合の手法によって合成した種々の部分重水素化ポリマーのNMR緩和時間の測定から、ポリメタクリル酸メチルのNMR緩和機構を明らかにしたものである。それぞれを以下の2節に述べる。

第1節　ラジカル共重合の交差生長における立体規則性

5.1.1 緒言

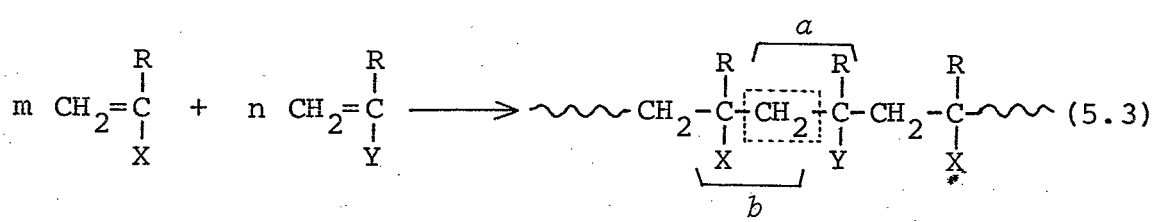
共重合反応の解析においては、生成共重合体のモノマー組成比、連鎖分布、立体規則性などが重要な手懸りを与える。2種のモノマー，M_1 および M_2 間の共重合反応において、異なるモノマー単位同士の連鎖を形成する生長反応段階を交差生長（あるいは交互生長，Cross Propagation）と呼ぶ。ラジカル共重合を例に式で示すと、以下の反応がこれにあたる。式中の σ_{12} および σ_{21}

$$\sim\sim M_1\cdot + M_2 \xrightarrow{\sigma_{12}} \sim\sim M_1-M_2\cdot \qquad (5.1)$$

$$\sim\sim M_2\cdot + M_1 \xrightarrow{\sigma_{21}} \sim\sim M_2-M_1\cdot \qquad (5.2)$$

は交差生長における立体規制因子と呼ばれ、σ_{ij}（$i, j = 1, 2$）は生長鎖の末端が M_i 単位の時、これに M_j モノマーがインタクトに付加する確率を表わす。

ところがビニルモノマー間の共重合では、共重合体中の主鎖メチレン基の1つが元々いずれのモノマーに属していたものか、すなわち（5.3）の構造式において、a の組合せを1つのモノマー単位と見做すか、b の組合せをとるかを決める

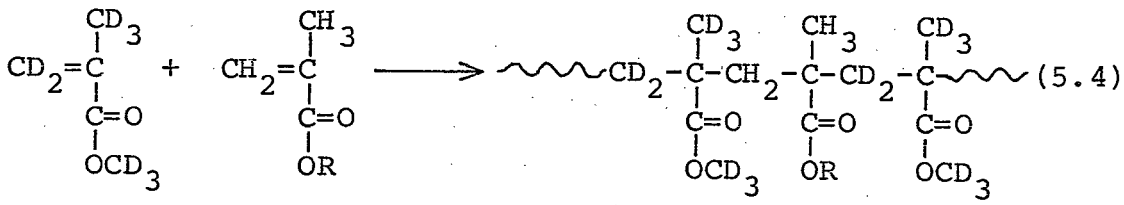


(5.3)

ことができない。したがって、仮りにそのNMRスペクトルから立体規則性に関する情報が得られたとしても、それは σ_{12} と σ_{21} の平均としての意味しか持たず、σ_{12} と σ_{21} とを別々に定めることはできない。そのため従来の研究では σ_{12} と σ_{21} とを等しいものと仮定して立体規則性の解析が行なわれており、（5.1），（5.2）の個

々の反応についての情報を得ることは不可能であった。

本研究では、全重水素化メタクリル酸メチル（MMA-d_8）（M_1）を他の重水素化されていないメタクリル酸エステル（M_2）とラジカル共重合させることによって、M_2単位の大部分が鎖中に孤立して存在する共重合体を合成し、その^1H



(5.4)

NMRスペクトルから、水素を含むモノマー単位M_2の立体規則性を調べて、σ_{12}とσ_{21}を区別して求めることができた。その結果、MMA-d_8とメタクリル酸トリチルとのラジカル共重合では、σ_{12}とσ_{21}とが大きく異なっており、メタクリル酸トリチルのラジカルは、メタクリル酸トリチルのみならずメタクリル酸メチルさえもインタクトに付加させるという興味深い事実を見出した。

5.1.2 実験

5.1.2.1 試剤

MMA-d_8 はアセトンシアノヒドリン-d_7 とメタノール-d_4 より第1章に記載した方法[4]により合成した。

メタクリル酸トリチルは、エーテル中で塩化トリチルとメタクリル酸銀を反応させて合成し、ヘキサンから再結晶した[5]。

メタクリル酸ジフェニルメチル[6]，メタクリル酸α-メチルベンジル[7]およびメタクリル酸フルフリル[8]は、エーテル中トリエチルアミン存在下、メタクリル酸塩化物と相当するアルコールからそれぞれ合成した。

MMA および メタクリル酸ベンジルは市販品を常法により精製して用いた。

2,2′-アゾイソブチロニトリル(AIBN)は市販品をそのまま用いた。

5.1.2.2 重合

共重合反応はトルエン中60℃でAIBNを開始剤として、MMA-d_8と相手モノマーの仕込モル比を97:3として、窒素下ガラス封管中で5時間行なった。そののち反応混合物を多量のメタノール中に投じ、ポリマーを沈澱させた。一夜放置したのち、ポリマーを沪別し、メタノールで数回洗浄して、50℃で減圧乾燥した。

5.1.2.3 共重合体のMMA-d_8とMMAとの共重合体への誘導

メタクリル酸トリチルおよびメタクリル酸ジフェニルメチルとMMA-d_8との共重合体は、少量の濃塩酸を含むメタノール中で5時間還流し、MMA-d_8とメタクリル酸との共重合体に誘導した。メタノールを溜去し、残渣をエーテルで洗浄して減圧乾燥後、ベンゼン中でジアゾメタンを作用させてMMA-d_8とMMAの共重合体に変換した[2,9]。得られた共重合体をベンゼン溶液より凍結乾燥し、50℃で減圧乾燥した。

メタクリル酸α-メチルベンジルとMMA-d_8の共重合体は、トルエン中で

臭化水素ガスを作用させてMMA-d_8とメタクリル酸の共重合体とした[10]のち、先と同様に処理してMMA-d_8とMMAとの共重合体に誘導した。

5.1.2.4 測定

^1H NMRスペクトルは重ニトロベンゼン中110℃でJNM-FX100型FT-NMR装置(JEOL)を用い100MHzで100回の積算を行なって得た。

部分緩和スペクトルは(180°-t-90°-20sec)のパルス系列を用い、tを種々変化させて最適条件を求めて測定した。

共重合体中の水素を有するモノマー単位の含量はNMR二重試料管法[11]によって決定した。

5.1.3 結果

MMA-d_8 (M_1)と少量の他のメタクリル酸エステル(M_2)とをラジカル共重合させた結果をTable 5.1に示す。表中の共重合体の組成はM_2モノマー単位の含有量を二重試料管法[11]で定量して求めた値である。MMA-d_8とMMAの共重合は、重合時間24時間でポリマー収率は75%であった。その他は、いずれも5時間の重合でポリマー収率は約40%であった。共重合体の組成はいずれの場合も仕込みのモノマー組成に近く、共重合体中のM_2単位は割合は4%以下で、ポリマー鎖中でM_2単位が2つ以上つながって存在する確率は後にも述べるように2%程度で、M_2単位の大半はその両側をMMA-d_8単位にはさまれて存在している。

これらの共重合体のうち、M_2モノマーのエステル基がかさ高いものの場合、その^{1}H NMRスペクトルのピークの分離が十分でなかったので、5.2.3の項に記したようにして、MMA-d_8とMMAの共重合体に誘導したうえで、それぞれの

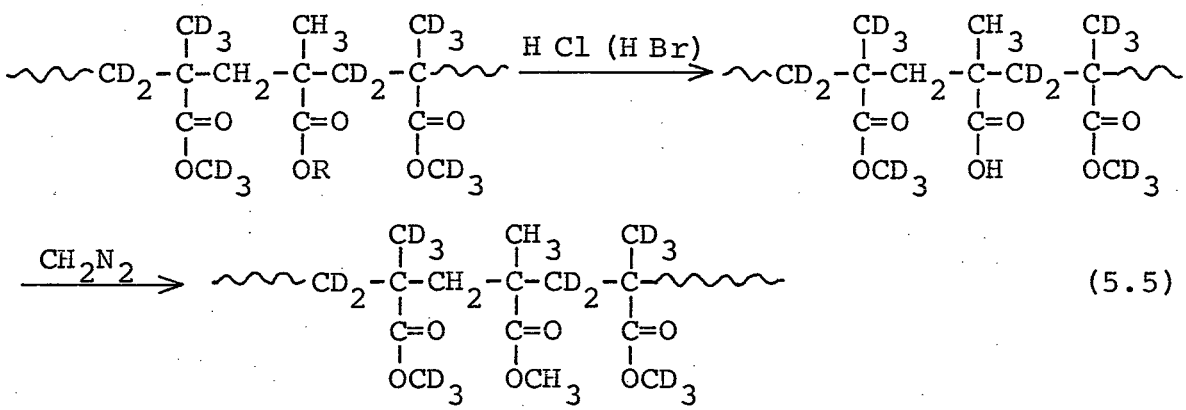
Table 5.1 Copolymerization of MMA-d_8(M_1) with several methacrylates(M_2) in toluene with AIBN at 60°C for 5hr[a]

Methacrylate(M_2)	Polymer yield(%)	$m_1/(m_1+m_2)$[c]
Methyl[b]	75.1	0.968
Trityl	43.0	0.965
Diphenylmethyl	42.9	0.966
α-methylbenzyl	40.5	0.963
Benzyl	42.8	0.961
Furfuryl	41.8	0.961

a. M_1 8.6~8.9mmol, $[M_1]_0/[M_2]_0$=97/3, AIBN 0.10mmol, toluene 10ml.

b. M_1 4.9mmol, $[M_1]/[M_2]$=97/3, AIBN 0.07mmol, toluene 5ml, polymerization time 24hr.

c. Contents of M_1 units in polymers.



(5.5)

スペクトルを測定した。得られたスペクトルには元のエステル基の吸収は認められず、M_2単位はすべてMMA単位に変換されたことがわかった。

Figure 5.1 および 5.2 には、それぞれ MMA-d_8 とメタクリル酸トリチルあるいはメタクリル酸ジフェニルメチルとの共重合体から誘導した MMA-d_8 とMMAの共重合体の ^{1}H NMRスペクトルを示した。もちろんここに見られる吸収の大部分はこれらの共重合体中に 3.5モル%程度存在する MMA単位によるものである。1.0～1.4 ppm 付近の吸収は MMA単位の α-メチル水素によるもので、立体規則性によって 3本に分裂しており、低磁場側からイソタクト(I)，ヘテロタクト(H) およびシンジオタクト(S)トリアドに帰属される。

MMA-d_8 とメタクリル酸ジフェニルメチルの共重合体の場合には、このうちSトリアドのピークが強度が大きい (Figure 5.2) のに対して、MMA-d_8 とメタクリル酸トリチルとの共重合体の場合には(Figure 5.1)、Hトリアドのピークが高い。これらのスペクトルの中で、1.23 および 1.31 ppm の鋭い吸収は、開始剤の AIBN の断片によるものである。[12] このピークのスピン－格子緩和時間 (T_1) は約 1 秒で、共重合体中の MMA単位の α-メチル水素の T_1 の 5倍ほど長いので、部分緩和法[13]で測定を行なうことにより、Figure 5.1(B) に示したように T_1 の長い 2本のピークを消去したスペクトルを得ることができた。なお、α-メチル水素の吸収には、MMA-d_8 単位中の残存水素 CHD_2- による吸収が重なっているが、この水素の T_1 はラジカル重合で得た MMA-d_8 の単独重合体では 2.5秒であり、Figure 5.1(B)の

スペクトルでは、まだ磁化が回復しておらず、元の強度の60%の強度で下向きのピークになっているはずなので、面積強度の測定にあたっては、これを補正した。

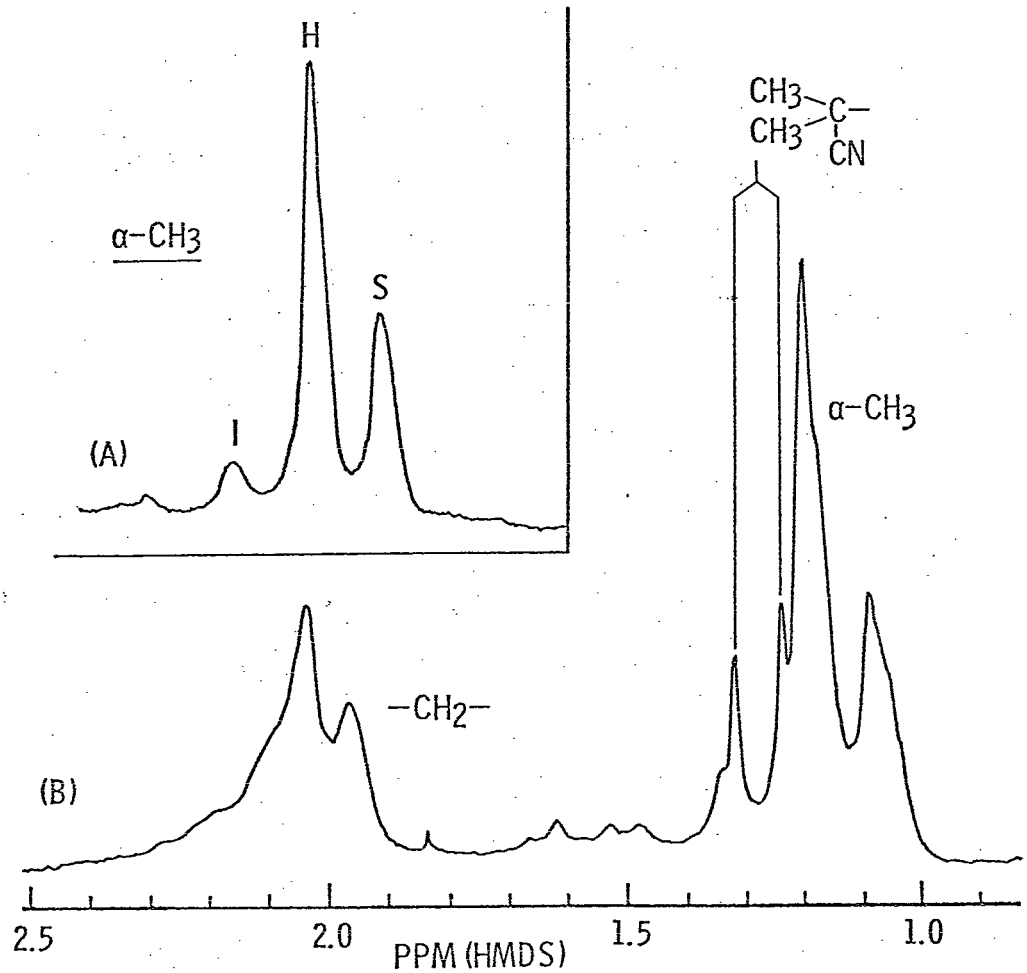


Figure 5.1 ^{1}H NMR spectra of the copolymer of MMA-d_8 and MMA derived from the copolymer of MMA-d_8 and trityl methacrylate.

(A) Partially relaxed spectrum(pulse sequence: 180°-0.6sec-90°-10sec.).

(B) Normal spectrum.

(Nitrobenzene-d_5, 110°C, 100scans, 100MHz)

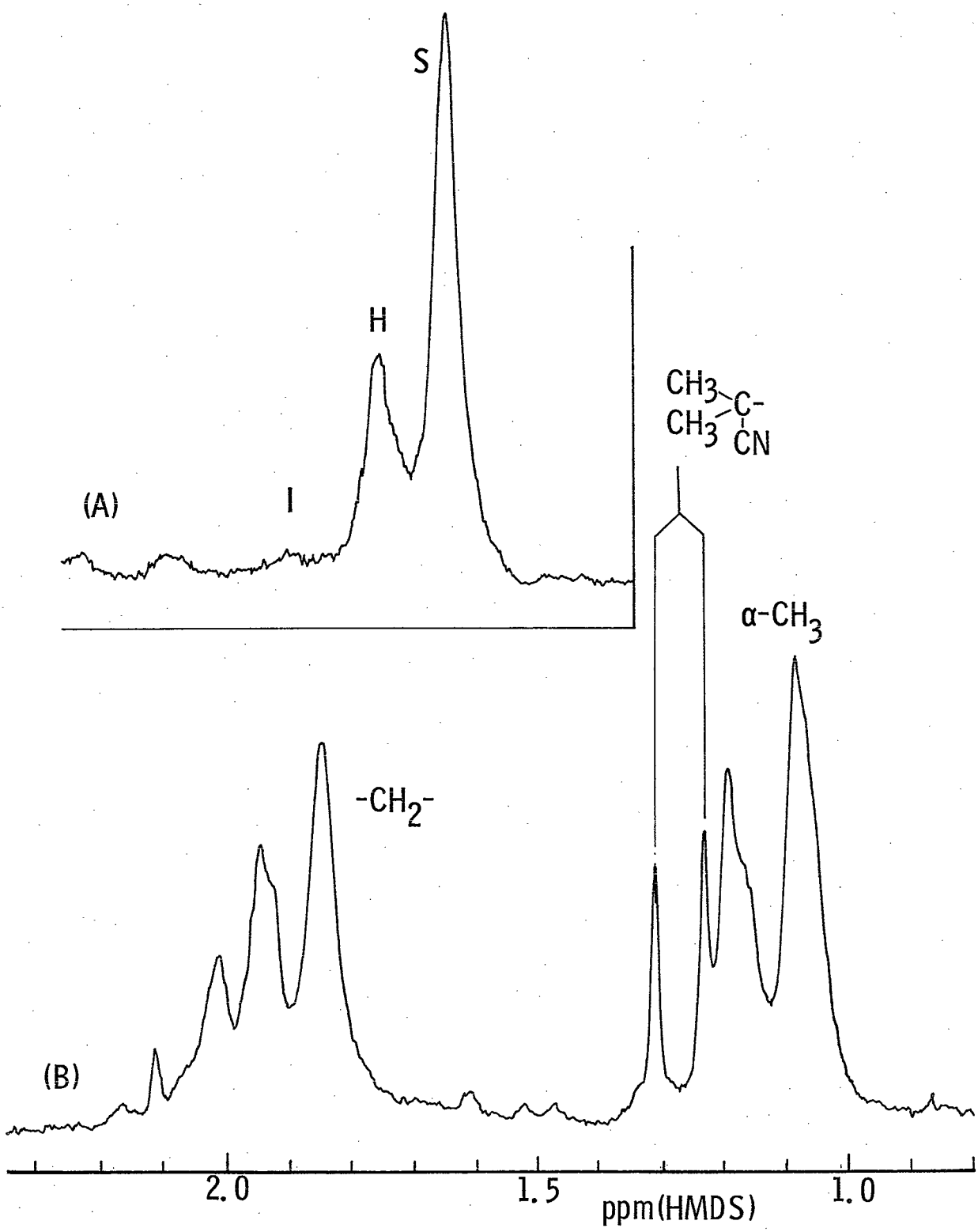


Figure 5.2 ^{1}H NMR spectra of the copolymer of MMA-d_8 MMA derived from the copolymer of MMA-d_8 and diphenylmethyl methacrylate
(A) partially relaxed spectrum (pulse sequence: 180°-0.6sec-90°-10sec).
(B) Normal spectrum.
(Nitrobenzene-d_5, 110°C, 100scans, 100MHz)

たとえば、MMA-d_8とメタクリル酸トリチルの共重合体から誘導されたMMA-d_8とMMAとの共重合体ではMMA単位中心のトリアドの立体規則性は、I: 6.4%, H: 63.5%, S: 30.1%であった。Figure 5.3に示すように、この中にはMMA単位のα-メチル水素の吸収と、MMA-d_8単位中の残存水素による下向きの吸収が重なっている。この残存水素の量はこの共重合体中のMMA-d_8の含有量(96.5%)とモノマーの重水素化率(99.7%)から求まるが、先にも述べたようにこのピークは下向きで、その

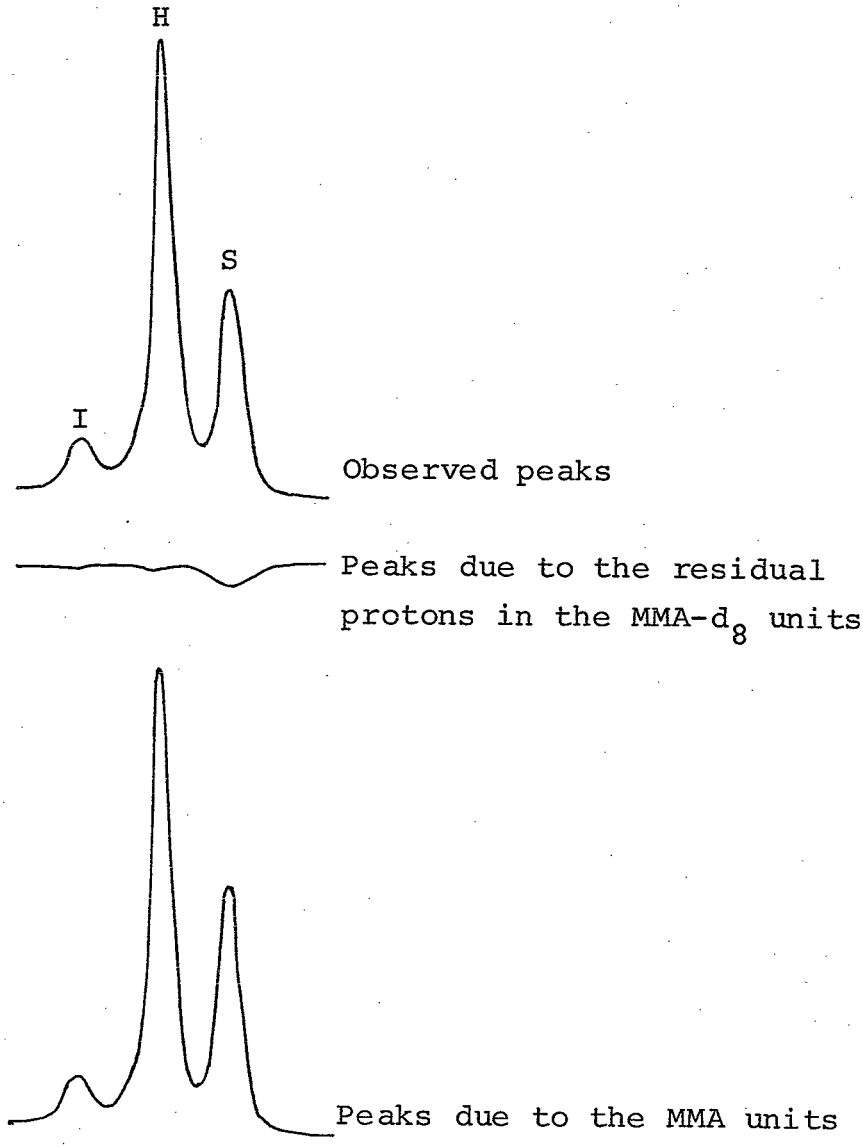


Figure 5.3 Determination of the tacticity for the MMA unit centered triad

強度は元の60%にあたるので、0.965×0.003×0.6×100＝0.174%となる。実際に観測されるピークの強度はMMA単位の含量(3.5%)からこの下向きのピークを差引いたものになっているはずで、共重合体中の全メチル基に対して3.326%に相当している。これをトリアドの各ピーク強度の分率，

$$I = 0.064, \quad H = 0.635, \quad S = 0.301$$

に割当てると、

$$I = 0.2129\ \%, \quad H = 2.6120\ \%, \quad S = 1.001\ \%$$

となる。一方、MMA-d_8単位の残存水素による下向きのピーク(0.174%)を各トリアドに配分すると

$$I = -0.0087\ \%, \quad H = -0.0570\ \%, \quad S = -0.108\ \%$$

となる。従って、MMA単位の各トリアドピークの全メチル基に対する強度は、

$$I = 0.2216\ \%, \quad H = 2.1690\ \%, \quad S = 1.109\ \%$$

で、MMA単位だけを考えたときの百分率は、

$$I = 6.33\ \%, \quad H = 61.98\ \%, \quad S = 31.69\ \%$$

となる。

M_2モノマー単位を中心とするトリアド連鎖のうち、両側がMMA-d_8単位であるものの割合は、モノマー仕込比および共重合モノマー反応性比から求めることができる。MMA(M_1)とメタクリル酸トリチル(M_2)の場合、$r_1 = 0.89$, $r_2 = 0.33$と報告[1]されているので、本実験のモノマー仕込比$[M_1]/[M_2] = 32.23$を使ってM_2単位中心の三種のトリアド，$M_1M_2M_1$，$M_1M_2M_2$および$M_2M_2M_2$の存在確率を求めたところ、それぞれ、

$$P(M_1M_2M_1) = 0.03226, \quad P(M_1M_2M_2) = 0.00066, \quad P(M_2M_2M_2) = 0.00000$$

となり、M_2単位だけを考えたときの百分率で表示すると、

$$P(M_1M_2M_1) = 98.0\ \%, \quad P(M_1M_2M_2) = 2.0\ \%, \quad P(M_2M_2M_2) = 0.0\ \%$$

となり、$M_1M_2M_1$連鎖のように両側をMMA-d_8ではさまれたM_2単位が全体の98%を占めることになり、先に述べた立体規則性は、$M_1M_2M_1$連鎖による

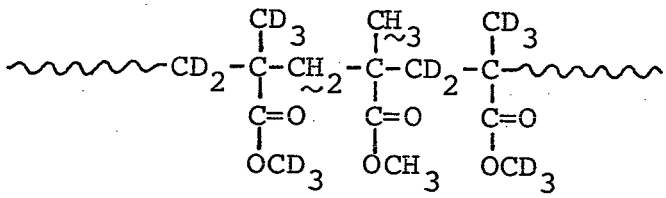
ものと考えて差支えないことがわかる。

M_2単位を中心とするトリアドの立体規則性は次のように表わせる。

$$I = \sigma_{12} \cdot \sigma_{21} \tag{5.6}$$
$$H = \sigma_{12}(1-\sigma_{21}) + \sigma_{21}(1-\sigma_{12}) \tag{5.7}$$
$$S = (1-\sigma_{12})(1-\sigma_{21}) \tag{5.8}$$

これらの式に I, H, S の値を代入すれば、$\sigma_{12} \cdot \sigma_{21}$ と $(\sigma_{12} + \sigma_{21})$ が求まり、これより2つの値が得られるが、これだけでは2つのうちいずれが σ_{12} でいずれが σ_{21} であるかを特定することはできない。

共重合体中でMMA単位は両隣りをMMA-d_8単位ではさまれており、また



(5.9)

このメチレン水素 CH_2 はいうまでもなく M_2 モノマー単位に属するものであるから、そのNMRシグナルは ～M_1・ラジカル末端に M_2 モノマーが付加する際の立体規則性を反映するはずである。メチレン水素は、付加がイソタクトならAB型4重線に、シンジオタクトならば単一線になるので、そのシグナルの形から付加の様式を区別することができる。また、メチレン水素の吸収からイソタクトダイアドの分率 σ_{12} を求めることが可能なはずであるが、実際にはこの吸収にはテトラドによる分裂があり、個々のピークの分離があまりよくないので、ここから直接 σ_{12} の正確な値を求めるのは困難である。そこで、先の(5.6)、(5.7)、(5.8)式より求められる2つの値をメチレン水素の吸収から概算される値と比較することにより σ_{12} と σ_{21} とを特定することにした。このようにして得られた値をTable 5.2に示す。なお、個々の M_2 モノマーのラジカル単独重合体の立体規則性から、M_2 末端に M_2 モノマーが付加する際の立体規制因子 σ_{22} を算出して併記した。

Table 5.2 Triad tacticities and coisotactic parameters for the copolymers of MMA-d_8(M_1) with several methacrylates(M_2)

Methacrylate	Tacticity(%)[a]			Coisotactic parameter		
M_2	I	H	S	σ_{12}	σ_{21}	σ_{22}[b]
Methyl	4.4	33.2	62.4	0.20	0.22	0.23
Trityl	6.3	62.0	31.7	0.10	0.67	0.75
Diphenylmethyl	5.2	36.0	58.8	0.19	0.27	0.24
α-methylbenzyl	4.7	34.2	61.1	0.19	0.24	0.24
Benzyl	3.9	34.3	61.7	0.14	0.28	0.20
Furfuryl	4.2	31.8	64.0	0.20	0.20	0.23

a. Tacticities for M_2 centered triad.

b. Calculated from the triad tacticities of homopolymers of M_2monomers.

またこの方法の妥当性を確めるため、MMAをM_2モノマーとして同様の実験を行なった。得られたσ_{12}およびσ_{21}はほぼ等しく、MMAの単独重合の値σ_{22}ともよく一致した。

得られたσ_{12}はいずれも0.2以下で、MMAラジカル末端にはいずれのモノマーもシンジオタクトに付加しやすいことがわかる。一方σ_{21}はメタクリル酸トリチルの場合のみ0.5を越えており、メタクリル酸トリチルのラジカル末端にMMAが付加するときはイソタクトに付加しやすいことがわかった。すなわち、メタクリル酸トリチル単位の前の付加段階はシンジオタクトになりやすく、そのうしろではイソタクトになり易いため、Figure 5.1に見られるようにヘテロタクトピークの高いスペクトルが得られることになる。

M_2がメタクリル酸トリチル以外の場合には、σ_{21}はいずれもシンジオタクト付加が優先することがわかった。

5.1.4 考察

通常の共重合法で得られるポリマーの分析からは交差生長における立体規制因子、σ_{12} および σ_{21}（σ_{ij} は ～M_i・ラジカル末端に M_j モノマーがイソタクトに付加する確率を表わす）を区別して決定できないため、これまで両者は等しいものとして解析が進められていた。本研究では MMA-d_8 を少量の非重水素化メタクリル酸エステルと共重合させることによって、Table 5.2 に示したように σ_{12} と σ_{21} を区別して求めることができ、いくつかの重合系でこの2つの値が異なることを見出した。特に MMA-d_8 とメタクリル酸トリチルの共重合系ではその違いが顕著であった（σ_{12}= 0.10, σ_{21} = 0.67）。この結果は、MMA のラジカル末端が次にくるモノマーをシンジオタクトに付加させるのに対して、メタクリル酸トリチル単位がラジカル末端になるとイソタクト付加が優先して起こることを意味している。MMA をはじめ、ほとんどのメタクリル酸エステルがラジカル重合でシンジオタクトポリマーを与えるのに対して、メタクリル酸トリチルはアニオン重合のみならずラジカル重合でもイソタクトに富むポリマーを与える[6,15,16]という事実を考え合せると、次に来るモノマーが何であれ、MMA ラジカルはシンジオタクト付加を、メタクリル酸トリチルのラジカルはイソタクト付加を起しやすいことになり、生長末端ラジカルの構造が立体規制に対して最も重要な役割を果していることがわかる。もっともメタクリル酸トリチルラジカルにメタクリル酸トリチルが付加する際の立体規制因子 σ_{22} は 0.75（Table 5.2）で σ_{21} より大きく、次にくるモノマーのエステル基の違いによる若干の差違が認められ、ラジカル末端の置換基とモノマーの置換基との相互作用も立体規制に影響することは確かであるが、これはメタクリル酸トリチルラジカルの構造がイソタクト付加に有利であるという基本的性質を変えるほど大きなものではない。

蒲池ら[17]は、ESR による研究からメタクリル酸トリチルの単独重合における生長末端ラジカルは MMA のそれとは異なるより固いコンホメーションをとっていることを明らかにした。この束縛された固いコンホメーションはイソタクト生長に有利な構造になっているものと予想される。MMA との共重合においてもメタクリル酸

トリチルラジカル末端がイソタクト付加を優先するという本研究の結果を考え合せると、かなり長いMMA連鎖の末端にメタクリル酸トリチルラジカルが存在する場合でもこの固いコンホメーションは保持されており、メタクリル酸トリチルラジカルのコンホメーションの固さが必ずしもメタクリル酸トリチル連鎖の固さによるものではないことがわかる。

Klesperら[18-20]は、MMAとメタクリル酸の共重合系でいずれか一方のモノマーを重水素化して重合を行ない、$(\sigma_{12}+\sigma_{21})$および$\sigma_{12}\cdot\sigma_{21}$を求めているが、彼らのNMRデータからは2つの値のうちいずれがσ_{12}であるかを特定することはできなかった。本研究では、MMA-d_8に少量の非重水素化モノマーを共重合させることによって、メチレン水素の吸収にσ_{12}のみが反映されるような共重合体を合成し、これまで互いに等しいと仮定するより他に手段のなかったσ_{12}とσ_{21}とを初めて区別して求めることができた。これは、共重合反応における立体規制の解析に新しい方法論を提示したものである。

第5章第1節 引用文献

1) A. Yamada, J. Tanaka, Preprints of the 23rd Symposium of Polymer Science, Japan, Tokyo, p.253 (1974)
2) Y. Okamoto, S. Nakashima, K. Ohta, K. Hatada, H. Yuki, J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed., 13, 273(1975)
3) H. Yuki, Y. Okamoto, Y. Shimada, K. Ohto, K. Hatada, J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed., 16, 568(1978)
4) J. W. C. Crawford, B. P., 405,699(1934)
5) N. A. Adrova, L. K. Prokorova, Vysokomol. Soedin., 3, 1509 (1961)
6) H. Yuki, K. Hatada, K. Niinomi, Y. Kikuchi, Polymer J., 1, 36(1970)
7) H. Yuki, K. Ohta, K. Ono, S. Murahashi, J. Polym. Sci., A-1, 6, 826(1968)
8) T. Ito, K. Aoshima, F. Toda, K. Uno, Y. Iwakura, Polymer J., 1, 278(1970)
9) A. Katchalsky, H. Eisenberg, J. Polym. Sci., 6, 145(1951)
10) H. Yuki, K. Ohta, Y, Okamoto, K. Hatada, Polymer J., 10, 505 (1978)
11) K. Hatada, Y. Terawaki, H. Okuda, Org. Magn. Res., 9, 518 (1977)
12) K. Hatada, T. Kitayama, H. Yuki, Makromol. Chem., Rapid Commun., 1, 51(1980)
13) K. Hatada, K. Ohta, Y. Okamoto, T. Kitayama, Y. Umemura, H. Yuki, J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed., 14, 531(1976)
14) 高分子学会編「共重合 1 ―― 反応解析 ――」, p.6, 培風館 (1975)
15) J. Niezette, V. Resreux, Makromol. Chem., 149, 177(1971)
16) H. Yuki, K. Hatada, Y. Kikuchi, T. Niinomi, J. Polym. Sci., B6, 753(1968)
17) M. Kamachi, M. Kohno, D. -J. Liaw, S. Katsuki, Polymer J., 10, 69(1978)
18) E. Klesper, W. Gronski, J. Polym. Sci., B7, 661(1969)
19) E. Klesper, J. Polym. Sci., A-1, 8, 1191(1970)
20) E. Klesper, A. Johnson, W. Gronski, F. W. Wehrli, Makromol. Chem., 176, 1071(1975)

第2節　部分重水素化ポリメタクリル酸メチルを用いるNMR緩和機構の研究

5.2.1 緒言

前節までの各章はいずれも重合反応の解明に重水素化モノマーを利用した研究の成果を述べたものであったが、本節ではポリマーの物性研究への重水素化モノマーの利用を意図して、種々の位置を部分重水素化したポリメタクリル酸メチルを合成し、そのNMR緩和時間を調べた。

溶液中のポリマーのNMRスピン－格子緩和時間（T_1）は、ポリマー鎖の局所的な運動を調べるうえで有力な手段の一つである。^{13}C核のT_1は分子の運動性と直接関係づけられるのが普通である[1]のに対して、^{1}H核のT_1はのちに述べるような理由で一義的に解釈できないことが多いが、その測定は比較的短時間で完了する手軽さがあり、その解釈さえ明らかになれば利用価値の高いものになると期待される。

さて、ポリマー鎖中のある特定の基に属する水素の緩和速度（T_1^{-1}）はそのまわりに存在する水素への緩和速度の和で表わせる[2]。例えばポリメタクリル酸メチルのメチレン水素の緩和速度は(5.10)式のようになる。

$$(T_1)_{obs}^{-1} = T_{CH_2}^{-1} + 2T_{CH_2-CH_3}^{-1} + 2T_{CH_2-OCH_3}^{-1} + T_{CH_2-other}^{-1} \qquad (5.10)$$

ここで　$T_{CH_2}^{-1}$は同一メチレン基内のもう1つの水素への緩和速度、

$T_{CH_2-CH_3}^{-1}$は両隣りのα-メチル水素への緩和速度、

$T_{CH_2-OCH_3}^{-1}$は両隣りのメトキシ水素への緩和速度、

$T_{CH_2-other}^{-1}$はその他のより遠くの水素への緩和速度

を表わす。(5.10)式の右辺の各項のうち$T_{CH_2}^{-1}$以外は着目する水素間の距離がポリマー鎖のコンホメーションによって変化するのに対して、$T_{CH_2}^{-1}$ではコンホメーションに依らず水素間距離は一定であり、この項を分離して決定できれば、運動

の速さの目安である相関時間を知ることができる[2,3]。

そこでポリマー中の特定の水素を重水素置換して(5.10)式中のいくつかの項の寄与を消去することによって各項を分離して求めようと考えた。例えば、MMA-d_8と少量のメタクリル酸メチル-d_3 ($CH_2=C(CD_3)COOCH_3$)を共重合させると Figure 5.4 のごときポリマーが得られる。このポリマー中のメチレン水素の T_1^{-1} は(5.10)式の右辺第2項および第4項の寄与が消去されたものになる。同様にメトキシ水素を重水素で置換すれば第3項および第4項が消去された値を知ることができる。このような各寄与の消去された T_1^{-1} の値を互いに比較することによって、個々の緩和速度を分離して求めることができた。この手法を用いることによってメタクリル酸メチルのイソタクトおよびシンジオタクトポリマーの水素の T_1 の相違が、おもに両者の分子鎖の運動性の差によるものであることを明らかにした。

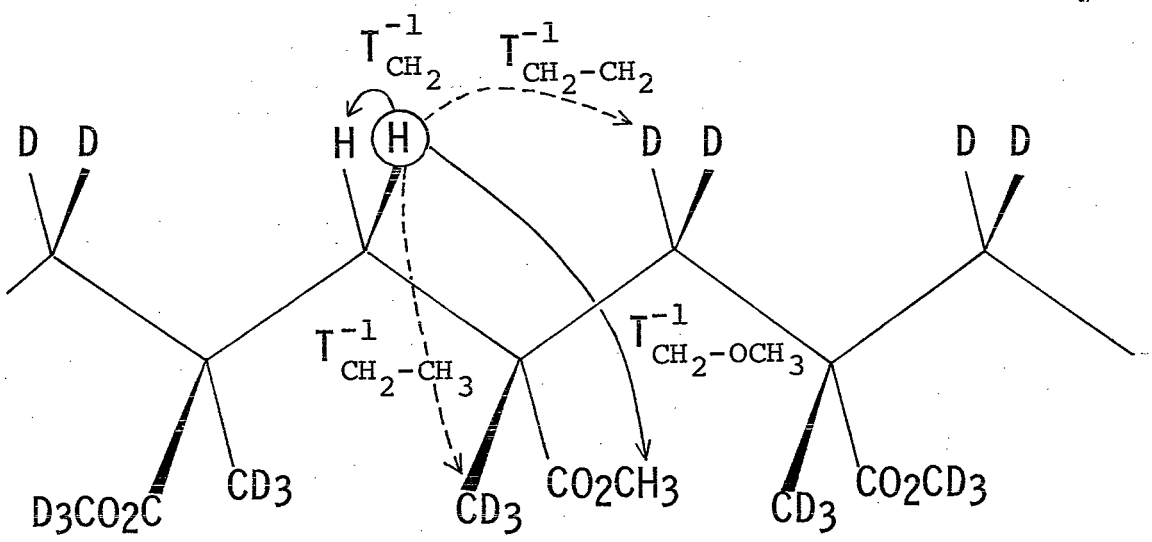


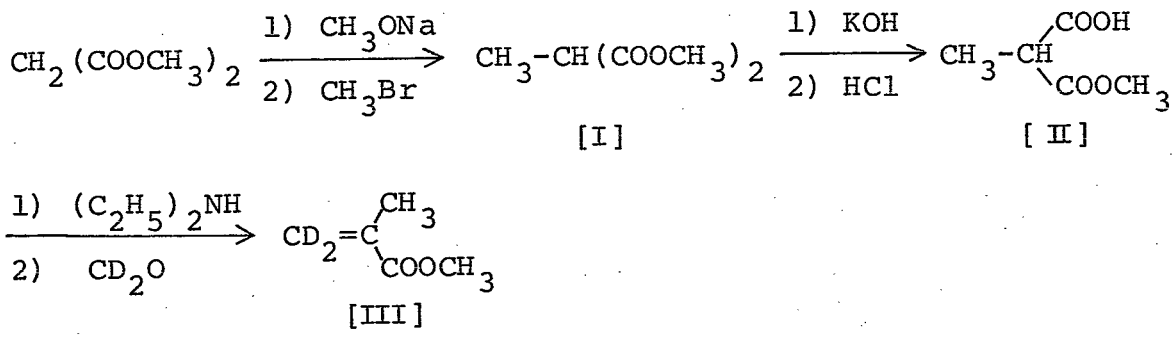
Figure 5.4 Partially deuterated poly(methyl methacrylate)

5.2.2 実験

5.2.2.1 試剤

MMA-d_8 は第1章に記した方法により合成した[4]。

MMA-d_2 ($CD_2=C(CH_3)COOCH_3$) はマロン酸ジメチルを出発原料としてメチルマロン酸ジメチル[I]，メチルマロン酸モノメチル[II]を経由する下記の方法で合成した[5~8]。



メタノール 160 ml にナトリウム 6.59 g を加えて30分間撹拌し、これにマロン酸ジメチル 36.96 g を滴下した後、30分間撹拌を続けた。次に、水酸化カリウムを通して乾燥した臭化メチル 16.5 ml (0°C) を3時間にわたって吹き込んだ後、湯浴上で3時間還流を続けた。メタノールを溜去して析出した臭化ナトリウムを 0.1N 塩酸 90 ml を加えて溶かし、エーテル 30 ml を加えて油層を分離した。水層をエーテルで抽出し、油層を合せて無水硫酸ナトリウムで乾燥した。エーテルを溜去後、減圧蒸溜し、生成物[I] 32.75 g を得た。 bp. 71.9~75.0°C/13.5 mmHg~14.5 mmHg，純度 93% (マロン酸ジメチル 1%，ジメチルマロン酸ジメチル 6% を含む)。

上記の生成物[I] 48.70 g を無水メタノール 190 ml と混合し、これに水酸化カリウム 21.98 g を無水メタノール 190 ml に溶した溶液を滴下したあと、40°C で8時間加熱した。メタノールの大半を減圧溜去し、反応液温を 4°C 以下に保ちつつ、水 38 ml を撹拌下に滴下し、つづいて濃塩酸 29.5 ml を滴下した。水酸化カリウム水溶液を加えて反応液の pH を 4 にした。析出した塩化カリウムを沪別しエーテルで洗浄した。沪液と洗液を合せて油層を分離し、水層をエーテルで抽出して油層

とエーテル抽出液を合せ、これを飽和食塩水で洗浄したあと、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。エーテルを溜去後、減圧蒸溜して生成物〔II〕34.26gを得た。bp. 110.0～113.2°C/7mmHg，収率 78%。

〔II〕30.11gに、反応温度を11°C以下に保ちつつジエチルアミン15.73gを滴下し、これを室温に戻した後、ホルムアルデヒド-d_2の30%重水溶液20.0mlを滴下した。40°Cで40時間反応させたあと油層を分離し、水層に炭酸カリウム0.9gを加えてエーテル抽出した。抽出液と油層を合せて5%塩酸、飽和食塩水の順で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した。塩化第一銅と銅粉を少量加え、エーテルを溜去後、減圧蒸溜し粗生成物9.64gを得た。bp. 41.0～47.5°C/86mmHg. これを水素化カルシウムで乾燥後、精溜した。bp. 99.0～101.5°C；収量 7.04g（34%），純度 99.9%，同位体純度 99.8%。

MMA-α-CD_3（$CH_2=(CD_3)COOCH_3$）はMMA-d_2と同様の反応経路で、臭化メチル-d_3を使って合成した。

無水メタノール290mlにナトリウム11.57gを切り入れ、これにマロン酸ジエチル66.42gを滴下し、さらに臭化メチル-d_3 28.0ml（0°C）を吹き込んだ。以下、化合物〔I〕の合成法と同様に処理してメチル-d_3-マロン酸ジメチル〔I-d_3〕56.59gを得た。bp. 71.5～71.8°C/14mmHg，収率 67%，純度 90%

これをそのまま用いて化合物〔II〕の場合と同様の反応操作をほどこしメチル-d_3-マロン酸モノメチル〔II-d_3〕39.62gを得た。bp. 111.5°～112.9°C/7mmHg，純度 95%，収率 82%。

〔II-d_3〕39.00gを使用してMMA-d_2の合成と同様の反応操作でMMA-α-CD_3 14.05gを得た。bp. 85.0～98.0°C，純度 92%。これを精溜して純度99.9%の溜分8.35gを得た。bp. 98.0～99.0°C，収率 30%，同位体純度 99.2%。

MMA-OCD_3 ($CH_2=C(CH_3)COOCD_3$) は メタクリル酸塩化物とメタノール-d_4 をエーテル中トリエチルアミン存在下に反応させて合成した。

無水エーテル 40 ml, トリエチルアミン 35.42 g, メタノール-d_4 9.00 g を混合し、これにメタクリル酸塩化物 31.84 g を滴下し、その後 4時間還流した。析出したトリエチルアミン塩酸塩を沪別、洗浄し、沪液と洗液を合せて 2N 塩酸で洗浄したあと 5% 炭酸水素ナトリウム水溶液, 水の順に洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。エーテルを溜去した後、減圧蒸溜して粗生成物 11.87 g を得た。bp. 40.0~47.0℃ / 86 mmHg. これを精溜して 9.34 g の MMA-OCD_3 を得た。98.5~99.8℃, 純度 99.4%, 同位体純度 99.8%.

以上 4種の重水素化MMAは 水素化カルシウムで乾燥し、真空蒸溜して重合反応に使用した。

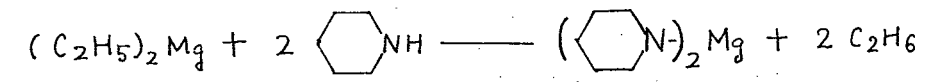
MMA は市販品を常法により精製し、減圧蒸溜後、水素化カルシウム上で乾燥し、使用直前に真空蒸溜して用いた。

臭化フェニルマグネシウムは、金属マグネシウムとブロモベンゼンをエーテル中で窒素雰囲気下で反応させて合成し、1.75 M エーテル溶液として用いた。

ジエチルマグネシウム[9]は、臭化エチルマグネシウムをエーテル中で合成し、これにジオキサンを加えて臭化マグネシウムを沈澱させ、ジエチルマグネシウムの上澄溶液を得た。(0.57 M)。

$$2\ C_2H_5MgBr \longrightarrow (C_2H_5)_2Mg + MgBr_2 \downarrow$$

ジピペリジノマグネシウム[10]は 上で合成したジエチルマグネシウムに窒素気流下、2当量のピペリジン (1.0 M トルエン溶液) を室温で反応させ、そのまま使用した。



トルエンは、市販品を常法により精製後、金属ナトリウムで乾燥したものに BuLi を加え、使用直前に真空蒸溜して用いた。

5.2.2.2 重合

重合反応は、窒素下ガラス封管中、所定の温度で行なった。少量のメタノールを添加して重合を停止したのち、反応混合物を大量のメタノール中に注ぎ入れた。沈澱したポリマーを沪別し、メタノールで数回洗浄したのち50°Cで減圧乾燥した。

5.2.2.3 測定

T_1は反転回復法[11]により、JNM-FX 100型 FT-NMR装置(JEOL)を使用して、110°Cで測定した。90°パルスのパルス幅は12 μsecでパルス繰返し時間は10 secとした。

NMR試料は、ポリマーの0.5 mol/l トルエン-d_8溶液を外径5 mmのスリ合せ付NMR試料管に入れ、真空ライン上で脱気後、窒素気流下に熔封したものを用いた。

各共重合体の立体規則性は、通常の測定法で得られたNMRスペクトルのα-メチル水素の吸収にみられる3本の分裂から決定した。また共重合体の組成は二重試料管法[12]によって水素を含むモノマー単位の量を求めて算出した。

5.2.3 結果

MMA-d_8 (M_1) を MMAあるいは部分重水素化MMA (M_2) と共重合させることによって 4種の部分重水素化ポリメタクリル酸メチルを合成した。各々のイソタクトポリマーは、トルエン中臭化フェニルマグネシウムを開始剤として 0°Cで重合させて得た。シンジオタクトポリマーは、トルエン中 -78°Cで ジピペリジノマグネシウムを開始剤に用いて合成した。重合の結果をTable 5.3 に示す。得られた共重合体中の M_2モノマー単位を中心とするトリアド立体規則性は、いずれも同条件で得られたポリメタクリル酸メチル(PMMA)のそれと大差はなく、重合反応の立体規制における同位体効果は認められない。

Table 5.4 には これら各共重合体の $^1H-T_1$ の測定値を PMMAの値と共に

Table 5.3 Coplymerization of MMA-d_8(M_1) with MMA or partially deuterated MMAs(M_2)[a]

	M_2	Isotactic polymer[b]					Syndiotactic polymer[c]				
		Yield (%)	$[m_2]$[e]	Tacticity (%)			Yield (%)	$[m_2]$[e]	Tacticity (%)		
				I	H	S			I	H	S
A	MMA	54	0.11	95	4	1	87	0.11	0	11	89
B	MMA-d_2	49	0.11	94	4	2	82	0.12	0	12	88
C	MMA-OCD_3	49	0.10	93	5	2	78	0.11	0	11	89
D	MMA-α-CD_3	24	0.11	—	—	—	67	0.12	—	—	—
	PMMA[d]	48	—	93	5	2	89	—	1	11	88

a. $[M_2]/[M_1]=1/10$

b. Obtained with phenylmagnesium bromide in toluene at 0°C.

c. Obtained with dipiperidinomagnesium in toluene at -78°C.

d. Polymerization of undeuterated MMA.

e. Content of M_2 unit in the polymer.

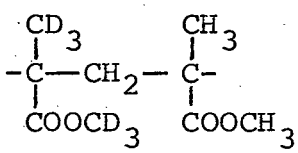
Table 5.4 ^1H Spin-Lattice Relaxation Times of Nondeuterated and Partially Deuterated PMMAs[a]

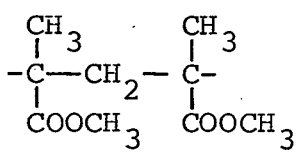
Polymer	T_1 (msec)					
	Isotactic Polymer			Syndiotactic Polymer		
	α-CH_3	OCH_3	CH_2	α-CH_3	OCH_3	CH_2
PMMA	324	766	221	180	510	103
Copolymer A	410	847	355	200	552	185
Copolymer B	475	891	—	221	567	—
Copolymer C	427	—	357	216	—	197
Copolymer D	—	904	418	—	570	214

a. Measured in toluene-d_8 at 110°C.

示した。重水素化によって共重合体のT_1はPMMAのT_1より長くなっているが、その変化の度合は水素の種類によっても、また重水素化した位置によっても異なっている。例えば、MMA-d_8とMMA-α-CD_3との共重合体(D)では、メチレン水素のT_1はPMMAのそれの2倍近い値であるのに対して、メトキシ水素では1.2倍程度である。このような変化の度合の相違は着目する水素のNMR緩和に対するそのまわりの各水素の寄与がそれぞれ異なっていることの表われである。

次に各水素の緩和への寄与を分離して求める手順を述べる。まず主鎖メチレン水素の緩和について考える。共重合体(A)の中でM_2単位を含むダイアドには、次の2種類のメチレン水素がある。(a)はMMA-d_8(M_1)とMMA(M_2)の単位の連鎖、(b)はMMA同士の連鎖からなるダイアドを示している。共重合体(A)中のMMA単位の割合は仕込みモノマーのモル比とほとんど変らない(Table 5.3)ので、MMA-d_8とMMAのモノマー反応性比r_1, r_2は1と考えても大きな誤差を生じないと思われる。従

(a)


(b)


って、共重合体の中で M_2 単位はランダムに分散して存在しているものと考えられる。

共重合体中の M_2 単位の含有量を p とすると、(a)および(b)の構造単位の割合はそれぞれ (1−p) および p となる。また、^1H-T_1 の測定は重水素化溶媒中、ポリマー濃度 0.5 mol/l という比較的希薄な条件で行なっており、その測定値には分子内の緩和のみが寄与していると考えてよい。一方、重水素による緩和への寄与は、水素によるものと比べて十分小さく、着目する水素の緩和を考える際には、同一分子内のごく近くの水素からの寄与のみを考慮すればよい。

(a)の構造中のメチレン水素の T_1 (${}^{(a)}T_{CH_2}$) は、同じメチレン基内の水素同士による緩和 (T_{CH_2})、α-メチル水素による緩和 ($T_{CH_2-CH_3}$) およびエステル基のメトキシ水素による緩和 ($T_{CH_2-OCH_3}$) によって決定され、その全緩和速度 ${}^{(a)}T_{CH_2}^{-1}$ は (5.11) 式のように、これら各成分の和で表わせる。同様に、(b)の構造単位のメチレン水素の T_1 (${}^{(b)}T_{CH_2}$) は (5.12) 式で表わせる。右辺の各項は (5.11) 式に現われたものと同じ意味を持ち、同じ値をとるべきものである。観測されるメチレン水素の T_1^{-1} (${}^{A}T_{CH_2}^{-1}$) は (5.11) および (5.12) 式に (a)および(b)の構造単位の共重合体(A)における存在分率、(1−p) および p をそれぞれ掛けて、加え合せたものになる (5.13)。共重合体 C および D につ

$$ {}^{(b)}T_{CH_2}^{-1} = T_{CH_2}^{-1} + 2\left(T_{CH_2-CH_3}^{-1} + T_{CH_2-OCH_3}^{-1} \right) \tag{5.12} $$

$$ \begin{aligned} {}^{A}T_{CH_2}^{-1} &= (1-p)\,{}^{(a)}T_{CH_2}^{-1} + p\,{}^{(b)}T_{CH_2}^{-1} \\ &= T_{CH_2}^{-1} + (1+p)\left(T_{CH_2-CH_3}^{-1} + T_{CH_2-OCH_3}^{-1} \right) \end{aligned} \tag{5.13} $$

$$ {}^{C}T_{CH_2}^{-1} = T_{CH_2}^{-1} + (1+p)\,T_{CH_2-CH_3}^{-1} \tag{5.14} $$

$$ {}^{D}T_{CH_2}^{-1} = T_{CH_2}^{-1} + (1+p)\,T_{CH_2-OCH_3}^{-1} \tag{5.15} $$

いても同様にして(5.14)および(5.15)式が得られる。

α-メチルおよびメトキシ水素のT_1に対するまわりの水素からの寄与を考える場合には、トリアド連鎖を考慮する必要がある。Table 5.5には各共重合体のM_2単位を中心とするトリアド連鎖の構造式を示した。なお、$M_1-M_2-M_1$、$M_1-M_2-M_2$および$M_2-M_2-M_2$の各連鎖の存在分率は$(1-p)^2$、$2p(1-p)$およびp^2となる。

共重合体(A)について、$M_1M_2M_1$連鎖中のα-メチル水素のT_1($^{A}T^{-1}_{CH_3}(M_1M_2M_1)$)を先と同様に各緩和成分の和で表わすと(5.16)式になる。ここでT_{CH_3}, $T_{CH_3-CH_2}$

$$^{A}T^{-1}_{CH_3}(M_1M_2M_1) = T^{-1}_{CH_3} + T^{-1}_{CH_3-CH_2} + T^{-1}_{CH_3-OCH_3} \tag{5.16}$$

および$T_{CH_3-OCH_3}$はそれぞれ同一メチル基内の水素、隣りのメチレン水素、およびメトキシ水素によるα-メチル水素のT_1への寄与を表わしている。$M_1M_2M_2$および$M_2M_2M_2$連鎖のα-メチル水素のT_1は(5.17)および(5.18)式で表わせる。この場合、隣りのM_2

$$^{A}T^{-1}_{CH_3}(M_1M_2M_2) = T^{-1}_{CH_3} + 2T^{-1}_{CH_3-CH_2} + T^{-1}_{CH_3-OCH_3} \tag{5.17}$$

$$^{A}T^{-1}_{CH_3}(M_2M_2M_2) = T^{-1}_{CH_3} + 2T^{-1}_{CH_3-CH_2} + T^{-1}_{CH_3-OCH_3} \tag{5.18}$$

単位のα-メチルおよびメトキシ水素からの寄与は無視し得るものとしたが、この仮定は双極子相互作用による緩和の速度は核間距離の6乗に逆比例すること、およびこれら2つのトリアド連鎖の存在分率が小さいことから考えて妥当なものと思われる。

観測されるα-メチル水素の全緩和速度($^{A}T^{-1}_{CH_3}$)は(5.16)～(5.18)式および各連鎖の存在分率より、次式のように表わすことができる。同様にして、共重合体(B)

$$\begin{aligned} ^{A}T^{-1}_{CH_3} &= (1-p)^2 \cdot {}^{A}T^{-1}_{CH_3}(M_1M_2M_1) + 2p(1-p) \cdot {}^{A}T^{-1}_{CH_3}(M_1M_2M_2) \\ &\quad + p^2 \cdot {}^{A}T^{-1}_{CH_3}(M_2M_2M_2) \\ &= T^{-1}_{CH_3} + T^{-1}_{CH_3-OCH_3} + (1+p)T^{-1}_{CH_3-CH_2} \end{aligned} \tag{5.19}$$

Table 5.5 Monomeric Triads of Copolymers

Copolymer	$M_1M_2M_1$	$M_1M_2M_2$ ($M_2M_2M_1$)	$M_2M_2M_2$
A	$-CD_2-C(CD_3)(COOCD_3)-CH_2-C(CH_3)(COOCH_3)-CD_2-C(CD_3)(COOCD_3)-$	$-CD_2-C(CD_3)(COOCD_3)-CH_2-C(CH_3)(COOCH_3)-CH_2-C(CH_3)(COOCH_3)-$ $-CH_2-C(CH_3)(COOCH_3)-CH_2-C(CH_3)(COOCH_3)-CD_2-C(CD_3)(COOCD_3)-$	$-CH_2-C(CH_3)(COOCH_3)-CH_2-C(CH_3)(COOCH_3)-CH_2-C(CH_3)(COOCH_3)-$
B	$-CD_2-C(CD_3)(COOCD_3)-CD_2-C(CH_3)(COOCH_3)-CD_2-C(CD_3)(COOCD_3)-$	$-CD_2-C(CD_3)(COOCD_3)-CD_2-C(CH_3)(COOCH_3)-CD_2-C(CH_3)(COOCH_3)-$	$-CD_2-C(CH_3)(COOCH_3)-CD_2-C(CH_3)(COOCH_3)-CD_2-C(CH_3)(COOCH_3)-$
C	$-CD_2-C(CD_3)(COOCD_3)-CH_2-C(CH_3)(COOCD_3)-CD_2-C(CD_3)(COOCD_3)-$	$-CD_2-C(CD_3)(COOCD_3)-CH_2-C(CH_3)(COOCD_3)-CH_2-C(CH_3)(COOCD_3)-$ $-CH_2-C(CH_3)(COOCD_3)-CH_2-C(CH_3)(COOCD_3)-CD_2-C(CD_3)(COOCD_3)-$	$-CH_2-C(CH_3)(COOCD_3)-CH_2-C(CH_3)(COOCD_3)-CH_2-C(CH_3)(COOCD_3)-$
D	$-CD_2-C(CD_3)(COOCD_3)-CH_2-C(CD_3)(COOCH_3)-CD_2-C(CD_3)(COOCD_3)-$	$-CD_2-C(CD_3)(COOCD_3)-CH_2-C(CD_3)(COOCH_3)-CH_2-C(CD_3)(COOCH_3)-$ $-CH_2-C(CD_3)(COOCH_3)-CH_2-C(CD_3)(COOCH_3)-CD_2-C(CD_3)(COOCD_3)-$	$-CH_2-C(CD_3)(COOCH_3)-CH_2-C(CD_3)(COOCH_3)-CH_2-C(CD_3)(COOCH_3)-$

および(C)のα-メチル水素のT_1について(5.20)および(5.21)式が得られる。

$$ {}^{B}T^{-1}_{CH_3} = T^{-1}_{CH_3} + T^{-1}_{CH_3-OCH_3} \tag{5.20} $$

$$ {}^{C}T^{-1}_{CH_3} = T^{-1}_{CH_3} + (1+p)T^{-1}_{CH_3-OCH_3} \tag{5.21} $$

共重合体 A,B および D のメトキシ水素については、それぞれ次の3式が得られる。

$$ {}^{A}T^{-1}_{OCH_3} = T^{-1}_{OCH_3} + T^{-1}_{OCH_3-CH_3} + (1+p)T^{-1}_{OCH_3-CH_2} \tag{5.22} $$

$$ {}^{B}T^{-1}_{OCH_3} = T^{-1}_{OCH_3} + T^{-1}_{OCH_3-CH_3} \tag{5.23} $$

$$ {}^{D}T^{-1}_{OCH_3} = T^{-1}_{OCH_3} + (1+p)T^{-1}_{OCH_3-CH_2} \tag{5.24} $$

(5.13)から(5.24)の各式の左辺はいずれも各共重合体の^1H-T_1の測定値であり、これらを各式に代入することにより、緩和成分、T_{CH_2}, $T_{CH_2-CH_3}$などを得ることができる。各成分の緩和時間に相当する値Tと緩和速度1/TをTable 5.6にまとめて示した。なお、表中の1/Tのあとのカッコ内の数値は、通常のPMMAの^1Hの緩和速度に対して、各成分の緩和速度が占める割合を百分率で示したものである。また、上述の各式より算出し得る各成分の寄与をPMMAの相当する1/Tの値から差引いた残りをT_{other}で表示した。このT_{other}は(5.13)から(5.24)の各式では考慮に入れなかった隣りのモノマー単位あるいはより遠くのプロトンからの寄与と見做すことができる。

Table 5.6 Contributions to the Observed Relaxation Times and Rates of Protons in PMMA

Type of Protons	Component of T_1	Isotactic PMMA (sec)	Isotactic PMMA 1/T (sec^{-1})	Isotactic PMMA (%)[a]	Syndiotactic PMMA (sec)	Syndiotactic PMMA 1/T (sec^{-1})	Syndiotactic PMMA (%)[a]
α-CH_3	T_{CH_3}	0.50	2.0	65	0.24	4.2	74
	$T_{CH_3-CH_2}$	3.3	0.31	20	2.3	0.44	16
	$T_{CH_3-OCH_3}$	10	0.10	3	2.7	0.37	7
	$T_{other(CH_3)}$[b]	2.7	0.37	12	6.3	0.16	3
OCH_3	T_{OCH_3}	0.95	1.05	80	0.59	1.7	87
	$T_{OCH_3-CH_2}$	19	0.053	8	23	0.044	4
	$T_{OCH_3-CH_3}$	14	0.074	6	18	0.057	3
	$T_{other(OCH_3)}$[c]	13	0.077	6	9.1	0.11	6
CH_2	T_{CH_2}	0.42	2.4	53	0.23	4.3	45
	$T_{CH_2-CH_3}$	2.6	0.39	17	1.5	0.67	14
	$T_{CH_2-OCH_3}$	71	0.014	1	3.3	0.30	6
	$T_{other(CH_2)}$[d]	0.75	1.3	29	0.29	3.4	35

[a] The percentage to the total relaxation rate of the protons in PMMA.

[b] $T^{-1}_{other(CH_3)} = {}^{PMMA}T^{-1}_{CH_3} - (T^{-1}_{CH_3} + 2T^{-1}_{CH_3-CH_2} + T^{-1}_{CH_3-OCH_3})$.

[c,d] Defined similarly to $T_{other(CH_3)}$.

5.2.4 考察

^1Hや^{13}CのNMR緩和は多くの場合、そのまわりの他の核との磁気双極子間相互作用によって支配されている。双極子相互作用によって緩和する核の緩和時間は、相互作用する相手の核との距離の6乗と、その運動の速さを表わす相関時間(τ)の関数で表わされる[11.b)]。直接結合した水素を有する^{13}C核では、水素との距離(1.09Å)がその他の回りの水素との距離に比べて十分短いので、回りの水素からの緩和への寄与は無視できる。従って、この場合には緩和における距離の項は一定と考えてよいので、緩和時間は容易に運動の相関時間と結び付けることができる。

一方、^1Hの緩和の場合、例えばメチレン基の2つの水素の距離は固定されてはいるが、約1.8Åあって、それ以外の回りの水素との距離に比べて十分小さいとは言えず、回りの^1Hによる緩和への寄与を無視することはできない。また、回りの水素との距離は分子の形態によって変化し得るので、これからの寄与が大きい場合には水素の緩和時間を一義的に運動の速さと結び付けて論ずることができず、緩和の成分を同一基内の水素間による緩和と、それ以外の水素によるものとに分離し、前者から運動の相関時間を求めて運動の速さを評価する必要がある。

本研究ではMMAあるいは部分重水素化MMAを大過剰のMMA-d_8と共重合させて得た種々の部分重水素化ポリマーの^1H-T_1を互いに比較することによって、Table 5.6に示したように、α-メチル、メトキシおよびメチレン水素の各々について、4つの緩和成分に分離して求めた。これらのうち、T_{CH_3}, T_{OCH_3}およびT_{CH_2}は着目する水素が属する同一基内の水素による緩和を表わすものであり、水素間の距離r_{H-H}は振動運動を考えない限り一定で、その基の運動の相関時間τと緩和時間T_1は次式の関係で直接結び付けることができる[11.b)]。

$$\frac{1}{T_1} = N \cdot \frac{3}{10} \cdot \frac{\gamma_H^4 \hbar}{r_{H-H}^6} \left(\frac{\tau}{1 + \omega_H^2 \tau^2} + \frac{4\tau}{1 + 4\omega_H^2 \tau^2} \right) \qquad (5.25)$$

ここで、γ_H:^1Hの磁気回転比, ω_H:^1Hのラーモア周波数, $\hbar = h/2\pi$ (h:プ

ランク定数), N: 緩和する相手の^1Hの数（CH_2では$N=1$, CH_3では$N=2$）を表わす。

例えば主鎖メチレン基の相関時間をT_{CH_2}の値から求めると、イソタクトPMMAで8.8×10^{-11}sec, シンジオタクトPMMAでは16×10^{-11}secとなり、イソタクトPMMAの主鎖メチレン基の方が相関時間が短く、その運動がより速いことがわかる。α-メチル基についても(5.25)式から相関時間を求めた。これらの結果を^{13}CのT_1から算出した相関時間の値とともにTable 5.7に示す。本節で述べた方法で^1HのT_1から求めた相関時間は、^{13}CのT_1から求めた値[13]とよく一致しており、重水素化によるこの方法が妥当なものであることが裏付けられた。

Table 5.7 Correlation Times of the Protons and Carbons in PMMA

Group	$\tau\times10^{11}$ (sec)			
	Isotactic PMMA		Syndiotactic PMMA	
	Proton	Carbon	Proton	Carbon
α-CH_3	3.7	3.1	7.7	7.1
CH_2	8.8	8.4	16	22

Table 5.6に示した結果より、α-メチル基の緩和のうち、T_{CH_3}の寄与はイソタクトPMMAで65%, シンジオタクトPMMAで74%を占め、大半が同一メチル基内の水素による緩和であることがわかる。その他の寄与のうちでは両隣りのメチレン水素によるもの$T_{CH_3-CH_2}$が重要で、メトキシ基の水素によるもの$T_{CH_3-OCH_3}$の寄与はほとんどない。このことは、メチル水素とメトキシ水素の相対的な運動の速さはメチル水素とメチレン水素とのそれに比べてかなり速いため、互いに緩和への寄与が少なくなったことを示している。

メトキシ水素の緩和においてもT_{OCH_3}の寄与が大部分を占め、イソタクトPMMAで80%、シンジオタクトPMMAで87%であった。メチル基やメトキシ基のように比較的運動性に富む側鎖の水素の緩和は、大部分が同一基内の水素によって支配されていることが明らかになった。

一方、主鎖メチレン水素の緩和において同一メチレン基内の水素による緩和

T_{CH_2}の占める割合はイソタクトPMMAで53%、シンジオタクトPMMAでは45%であり、この他にα-メチル水素への緩和$T_{CH_2-CH_3}$の寄与もかなりの部分を占めている。またTotherの項も30%前後あって隣りのモノマー単位への緩和も相当起っていることがわかる。運動の速い基に属する水素からの緩和への寄与が小さいことから、Totherの大部分は隣りのモノマー単位のメチレン水素の寄与によるものと考えられる。一方、メトキシ水素からの寄与はこの場合も小さい。$T_{CH_2-CH_3}$や$T_{CH_2-other}$はポリマー鎖のコンホメーションの変化に伴なう核間距離の変化に影響される可能性があり、従ってメチレン水素のT_1はそのまま運動性の大小を反映するとは言い難い。

Heatleyら[13]はシンジオタクトPMMAについて^{1}H NMR緩和時間の計算を行ない、T_{CH_2}; 60%, $T_{CH_2-other}$ ($T_{CH_2-CH_2}$); 30%, $T_{CH_2-CH_3}$; 10%, $T_{CH_2-OCH_3}$; 0%という結果を得ており、T_{CH_2}を若干過大に標価していることを除けば、本実験の結果との一致は良好である。

本研究では、重水素置換の手法によって、ポリメタクリル酸メチルの各水素の緩和をいくつかの成分に分離して求めることができ、各水素についてその緩和の経路を明らかにすることができた。その結果、動きの速い側鎖置換基の水素のT_1は、おおむね同一基内の水素からの寄与によって決定されており、その値を直接運動性の大小と結び付けて考えてよいことがわかった。このことは、おそらくPMMAと類似の構造単位からなるポリマー、例えば他のポリメタクリル酸エステル等についても成り立つものと考えられる。主鎖メチレン基水素の緩和においては、α-メチル水素および隣りのモノマー単位の水素からの寄与も大きく、そのT_1にはコンホメーションの違いの影響も含まれていると考えられ、その値の大小から運動性の大小を議論することは危険であることがわかったが、逆に、Totherの項を種々条件を変化させて調べることにより、コンホメーションの違いについての知見を得ることも可能であると考えられる。Table 5.7の相関時間の値から明らかなようにイソタクトPMMAはシンジオタクトPMMAより運動性が高い。このような立体規則性の違いに基づく運動性の違いは、他のメタクリル酸エステルのポリマーに

ついても観測されている。[14]

第5章第2節 引用文献

1) a. A. Allerhand, D. Doddrell, R. Komoroski, J. Chem. Phys., 55, 189(1971)

b. D. Doddrell, V. Glushko, A. Allerhand, J. Chem. Phys., 56, 3683(1972)

c. J. Schaefer, D. F. S. Natusch, Macromolecules, 5, 416 (1972)

2) a. J. E. Anderson, K. J. Liu, R. Ullmann, Disc. Faraday Soc., 43, 257(1970)

b. 西岡篤夫, 島崎賢司, 高分子論文集, 31, 571(1974)

3) A. Carrington, A. D. McLachlan, "Introduction to Magnetic Resonance", Harper & Row Publishers Inc., New York(1967)

4) J. W. C. Crawford, B. P., 405,699(1934)

5) N. Weiner, Org. Synth. Coll. Vol. II, 279(1969)

6) K. Chikanishi, T. Tsuruta, Makromol. Chem., 81, 198(1965)

7) C. Mannich, K. Ritsert, Chem. Ber., 57, 1116(1924)

8) M. Mihailov, S. Dirlikov, N. Peeva, Z. Georgieva, Makromol. Chem., 176, 789(1975)

9) W. Schlenk, W. Schlenk Jr., Ber., 62B, 920(1920)

10) Y. Joh, Y. Kotake, Macromolecules, 3, 337(1970)

11) R. Freeman, H. D. W. Hill, J. Chem. Phys., 53, 4103(1970)

12) K. Hatada, Y. Terawaki, H. Okuda, Org. Magn. Res., 9, 518 (1977)

13) F. Heatley, M. K. Cox, Polymer, 21, 381(1980)

14) K. Hatada, T. Kitayama, Y. Okamoto, K. Ohta, Y. Umemura, H. Yuki, Makromol. Chem., 179, 485(1978)

謝辞

本研究の遂行にあたり、終始暖かい励ましと御指導を賜わりました結城平明教授に心から感謝の意を表します。また平素身近にあって研究の指針をお与え下さり、力強い御鞭撻を賜わりました畑田耕一助教授をはじめ、多くの適切な御助言を頂いた太田浩二博士、岡本佳男博士に深く感謝致します。大阪大学理学部蒲池幹治博士にはラジカル重合に関する貴重な示唆を与えて頂きました。ここに記して謝意を表します。

分取用GPCカラムを提供して下さった東京農工大学田中康之博士、マススペクトルの測定でお世話になりました大阪大学理学部楠本正一博士、安達廣氏、同教養部松尾武清博士、貴重な試料を提供して下さった京都大学東村敏延教授に心よりお礼申し上げます。

NMR測定に関して多大の御援助を賜わりました寺脇義男氏、奥田寛氏、実験研究に御協力下さった石川裕之、藤川欣三、越智隆敏、長倉正昭、岡畑誠治の諸氏に厚くお礼申し上げます。