

単分散ポリマーの合成と物性 に関する研究

昭和52年

名古屋大学工学部
合成化学科

北野利明

目次

| | | |
|-------|-----------------------|----|
| まえがき | | 1 |
| 第1章 | 第二ビリアル係数に及ぼす分子量分布の影響 | |
| § 1-1 | 要旨 | 5 |
| § 1-2 | 序 | 6 |
| § 1-3 | 実験 | 8 |
| § 1-4 | 結果 | 8 |
| § 1-5 | 実験結果と理論との比較 | 17 |
| § 1-6 | 考察 | 22 |
| 第2章 | ポリ(クロトン酸セトブチル)の合成と物性 | |
| § 2-1 | 要旨 | 26 |
| § 2-2 | 序 | 26 |
| § 2-3 | 実験 | 28 |
| § 2-4 | 結果 | 32 |
| § 2-5 | 考察 | 38 |
| 第3章 | クロトン酸セトブチルのアニオン重合の動力学 | |
| § 3-1 | 要旨 | 42 |
| § 3-2 | 序 | 43 |
| § 3-3 | 実験 | 45 |
| § 3-4 | 結果 | 49 |
| § 3-5 | 考察 | 52 |

| | | |
|-------|----------------------------|----|
| 第4章 | アクリル酸 α -ブチルのアニオン重合 | |
| § 4-1 | 要旨 | 55 |
| § 4-2 | 序 | 56 |
| § 4-3 | 実験 | 58 |
| § 4-4 | 結果および考察 | 62 |
| 文献 | | 71 |
| あとがき | | 76 |

本研究の概要は、それぞれ、次の論文として発表されている。(一部印刷中)

第1章 第二ビリアル係数に及ぼす分子量分布の影響

I. Noda, T. Kitano, M. Nagasawa,

J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 印刷中

"The Effect of Molecular Weight Heterogeneity on the Second Virial Coefficient of Linear Polymer in Good Solvents"

第2章 ポリ(クロトン酸tert-ブチル)の合成と物性

T. Kitano, T. Fujimoto, M. Nagasawa,

Macromolecules, 7, 719 (1974)

"Preparation and Characterization of a Monodisperse, Semiflexible Polymer, Poly(tert-butyl crotonate)"

第3章 クロトン酸tert-ブチルのアニオン重合の動力学

T. Kitano, M. Mitsumura, T. Fujimoto, M. Nagasawa,

Macromolecules, 8, 382 (1975)

"A Kinetic Study of Anionic Polymerization of tert-Butyl Crotonate"

第4章 アクリル酸tert-ブチルのアニオン重合

T. Kitano, T. Fujimoto, M. Nagasawa,

Polym. J. 印刷中

"Anionic Polymerization of tert-Butyl Acrylate"

まえがき

ポリマーは低分子の化合物とは異なり、重合過程の必然的な結果として、通常、全ての分子が同じ分子量を有するとは限らず、色々な分子量の同族体混合物である。したがって、ポリマーの物性には、この分子量分布が、多かれ少なかれ反映されており、特に分子量に依存するような物性の研究には、分子量分布のない、単分散ポリマー (monodisperse polymer) の試料を用いることが望まれる。

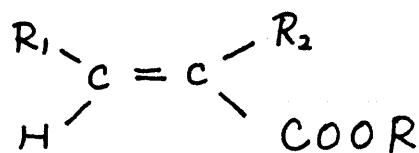
リビング重合 (living polymerization) の技術に基づいて、Szwarcらによって、分子量分布の狭いポリスチレンが合成されて以来、ポリマーの物性に関する研究は、これらの単分散のモデルポリマー (model polymer) を用いることにより、著しい進歩が見られた。

本研究では、先づ、ポリマーの分子量分布が、その物性にどのような影響を与えるかということの一例として、高分子溶液のオニビリアル係数 A_2 に及ぼす分子量分布の影響を調べた。一般に、ポリマーは良溶媒中では、大きく抗っており、これは排除体積効果 (excluded volume effect) と呼ばれている。² この排除体積効果は、分子内相互作用の結果としては、慣性半径 $\langle s^2 \rangle^{1/2}$ の増大となって現われ、分子間相互作用として、オニビリアル係数 A_2 となって現われる。排除体積効果について提出された数多くの理論の実験的な検討に、初めて、単分散のポリスチレンを用いたのは Berry である。³ それ以来、単分散試料を用いて、理論と実験との比較検討がなされた結果、 A_2 の分子量依存性に関しては、2, 3 の理論が実験結果をよく説明することがわかった。⁴ さらに、これらの理論を検討するための、別な方法として、 A_2 の

2
分子量分布依存性を調べることにした。すなわち、分子量の異なる2種類の単分散ポリ(α-メチルスチレン)の混合物の良溶媒トルエン中でのA₂が、その混合比によって、どのような変化をするかを検討した。このような分子量分布が微妙に影響する問題を取り扱うには、単分散試料が不可欠である。

以上のように、現在まで合成された単分散ポリマーとしては、2,3の例外を除き、ほとんど、ポリスチレンなどの炭化水素系ポリマーが中心であった。いわゆる分子設計(molecular design)の観点からは、さらに色々な官能基を有し、特徴的な性質を示すモデルポリマーを合成することは、非常に興味深い問題である。

本研究では、このような見地から、以下に示すようなα,β-不飽和カルボン酸エステルを用い、アニオンリビング重合を行なって単分散のモデルポリマーを合成し、そのキャラクタリゼーション(characterization)を行なった。α,β-不飽和カルボン酸エステルは、通常、



のようにあらわされる。代表的なモノマーとしては、アクリル酸エステル(R₁=R₂=H)、メタクリル酸エステル(R₁=H, R₂=CH₃)、クロトン酸エステル(R₁=CH₃, R₂=H)などがある。スチレンなどの炭化水素系モノマーに較べて、α,β-不飽和カルボン酸エステルは、活性なカルボニル基が存在するため、アニオン重合においては、色々な副反応を伴ない。その重合様式も複雑である。⁵このため、従来のα,β-不飽和カルボン酸エステルのアニオン重合は、得られたポリマーの立体規則性(tacticity)から、その

重合機構を、間接的に類推するということが中心であった。 α, β -不飽和カルボン酸エステルのアニオン重合の、開始、成長、停止の各段階における機構を、直接的な方法で、具体的に解明する研究は、こゝ10年ほどの間に、ごく少数の人々によって始められたというのが現状である。⁵ 物性研究のためのモデルポリマーの合成のためには、この重合機構の解明も重要な仕事である。重合の途中に、たとえ僅かでも副反応が起れば、得られたポリマーは、厳密な物性研究の試料としては不適であることは明らかである。

クロトン酸エステルのアニオン重合は、 α, β -置換モノマーのアニオン重合の機構の解明への、一つの手がかりを与えることが期待できる。さらに、

得られたポリ(クロトン酸エステル)は、 α, β -置換ポリマーであり、そのコンフィギュレーション (configuration) に関しては、二重の立体規則性 (ditacticity) と呼ばれる問題があり、⁶ 図1-1に示すような色々なコンフィギュレーションが可能である。しかし、実際に、分子模型を組んでみるとわかるように、 α, β の両置換基の立体障害のため、非常に限られたコンフィギュレーションしか取れず、"かたい鎖" (stiff chain) となることが予想される。

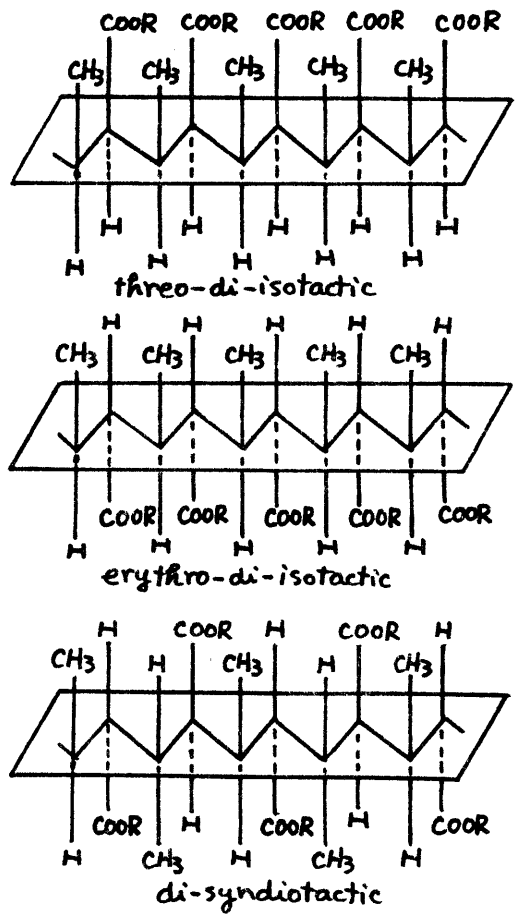


図1-1. ポリ(クロトン酸エステル)の二重立体規則性の例。

4

非電解質ポリマーと同様、高分子電解質においても、分子量の影響を受ける物性の研究には、単分散の試料が不可欠となりつつある。⁷ すでに、Carrol と Eisenberg により⁸、強電解質のポリ(スチレンスルホン酸)については、分子量分布の狭い試料の合成はなされている。しかし、電荷密度を変えるためには、ポリ(アクリル酸) (PAA) のような弱電解質ポリマーが必要である。⁹ ここでは、単分散の PAA を合成するための、第一歩として、アクリル酸 *tert*-ブチル (TBA) のアニオン重合と、得られたポリ(アクリル酸 *tert*-ブチル) の加水分解の方法を検討した。

第1章 第二ビリアル係数に及ぼす分子量分布の影響

§1-1 要旨

分子量の異なる2種類の単分散のポリ(α-メチルスタレン)の混合物を用いて、良溶媒であるトルエン中の第二ビリアル係数 A_2 に及ぼす分子量分布の影響を調べた。その結果、浸透圧および光散乱の測定より得られたポリマー混合物の A_2 は、混合比を変えると、ある所に極大が現われることがわかった。この結果を、従来の理論と比較したところ、単分散ポリマーの A_2 の分子量依存性と、ポリマー混合物の混合比を変えた時の A_2 の分子量分布依存性の両者を同時に、定量的に説明できる理論はなかった。良溶媒中では、異った分子量の2つのポリマー鎖の間の熱力学的な相互作用は、近似的に剛体球モデルでよく説明できることがわかった。これは、単分散ポリマーの場合に、排除体積効果が大きくないか、浸入関数 (interpenetration function) が一定になる傾向と一致している。

§1-2 序

線状ポリマーのネビリアル係数 A_2 に関しては、現在まで、色々な理論が提出されている。² それらの理論は、全て、室温近傍で、ほとんど似たような結果を与えるが、溶媒が良溶媒になり、ポリマーの分子量が高ければ、 A_2 の分子量依存性や、溶媒への親和力に対する依存性については、それぞれかなり異った傾向を示す。ほとんど単分散ポリマーであるポリ(α-メチルスチレン)の試料を用いた、良溶媒トルエン中の A_2 に関しては、Casassa-Markovitz¹⁰ と Kurata-Fukatsu-Sotobayashi-Yamakawa¹¹ の理論が、他のものより、実験結果とよく一致することがすでにわかっている。⁴ この結果は、 A_2 の測定値から計算された、いわゆる浸入関数 (interpenetration function) と、無限希釈で決定された膨脹係数 (expansion factor) との間の相関性について、理論とを比較して結論されたものである。

このように、理論と実験とを比較検討する別の方法として、 A_2 の分子量分布依存性を調べることが考えられる。理論の中には^{12,13} 異なる分子量の2種類のポリマーを混合した場合の A_2 は、一方の溶質成分の重量分率を変化させると極大が現われることを予想するものもあり、又、別な理論では^{10,14,15} 極大は現われない。 A_2 の分子量分布依存性を調べた実験においても、極大が現われることを報告しているものもあれば、¹⁶⁻¹⁸ 極大を見い出していないものもある。^{15,19,20} 最近、鈴木と稲垣は、²¹ 極小が現われる場合もあることを報告している。しかしながら、実験データをグラフ上

にプロットして、極大が現われるかどうか調べるだけでは、厳密なテストとは言えない。

Φ =ビリアル係数 A_2 は、次の (1-1) と (1-2) 式を用いて、浸透圧と光散乱の測定値から決定される。

$$\pi/CR_T = 1/M_n + A_2 C + A_3 C^2 + \dots \quad (1-1)$$

$$(Kc/R_\theta)_{\theta=0} = 1/M_w + 2A_2 C + 3A_3 C^2 + \dots \quad (1-2)$$

⇒ で、 π は浸透圧、 R_θ は散乱角度 θ での還元散乱強度、 K は光学的定数、 M_n は数平均分子量、 M_w は重量平均分子量、 C は溶質ポリマーの濃度 (g/dl) である。異った分子量の2種類のポリマー試料を混合した場合の A_2 は、浸透圧に対しては (1-3) 式で、光散乱に対しては (1-4) 式で表わされる。^{22,23}

$$A_{2,os} = \sum_{i,j=1}^2 A_{ij} W_i W_j \quad (1-3)$$

$$A_{2,ls} = \sum_{i,j=1}^2 A_{ij} M_i M_j W_i W_j / M_w^2 \quad (1-4)$$

⇒ で、 A_{ij} は、ポリマー種 i と j の相互作用係数 (interaction coefficient) であり、 M_i および W_i は、それぞれ i ポリマーの分子量および重量分率である。Casassa によれば²⁴、重量分率の変化に対して、 A_2 に極大が現われるためには、対角係数 (cross coefficient) A_{12} が、3つの係数の中で最大であることが必要十分条件である。

本章では、良溶媒中の混合物の A_2 を実験的に求め、従来の理論と比較検討した。負溶媒中での A_2 の分子量分布の影響²⁵ についての研究では、全ての理論とも実験結果とあわないと指摘されている。

§1-3 実験

こゝで使用したポリ(α-メチルスチレン)は、n-BuLiを開始剤とし、THF中、-78°Cでリビング的アニオン重合法によって合成された単分散試料であつて、試料の合成方法および溶媒として用いたトルエンの精製方法は、すでに報告がある。⁴ 試料の分子量などの値は、表1-1に示してある。

浸透圧測定は、Hewlett-Packardの高速膜浸透圧計502型および改良Zimm-Myerson型の浸透圧計²⁶を用いて行なつた。光散乱の測定は、すでに報告されているような²⁷改良島津光散乱光度計で行なつた。測定は、全て、25°Cで行なつたが、測定の詳細についても、報告がある。⁴

§1-4 結果

良溶媒中では、第三ビリアル係数 A_3 の寄与が大きいため、この A_3 を考慮する必要があり、(1-1)式および(1-2)式は、しばしば次式のように変形される。

$$\left(\frac{\pi}{CRT}\right)^{1/2} = \left(\frac{1}{M_n}\right)^{1/2} \left(1 + \frac{1}{2} A_2 M_n C\right) \quad (1-5)$$

$$\left(\frac{Kc}{R\theta}\right)_{\theta=0}^{1/2} = \left(\frac{1}{M_w}\right)^{1/2} \left(1 + A_2 M_w C\right) \quad (1-6)$$

こゝで、 A_3 は、次のように、 A_2 と関係づけられると仮定する。²⁸

$$A_3 = g A_2^2 M \quad (1-7)$$

M は、(1-5)式では M_n を、(1-6)式では M_w をあらわす。定数 g は、(1-5)式では $1/4$ 、(1-6)式では $1/3$ の値であると

仮定されている。本研究のように、ポリマーを混合した場合の実験データは、浸透圧(図1-1)も光散乱(図1-2)も、(1-5)式および(1-6)式の形でよくあらわされる。 $c=0$ への外挿から決定した分子量の値が表1-1と表1-2にまとめてある。定数 g の分子量分布依存性は、まだわかっていないので、本研究におけるように、厳密に理論をチェックしたいような場合には、(1-5)および(1-6)のようなプロットから、 A_2 を決定してはならない。すでに、報告があるように⁴ (1-7)式の g について、仮定した値が異なれば、 A_2 の値に、かなりの違いを生ずることがわかって

いる。 A_3 について、何の仮定もおかずに、 A_2 を求める方法は、StockmayerとCasassaによつて²⁹提出されている。すなわち、(1-1)、(1-2)式を変形して、

$$[\pi/cRT - 1/M_n]/c = A_2 + A_3 c + \dots \quad (1-8)$$

$$[(Kc/R\theta)_{\theta=0} - 1/M_w]/2c = A_2 + \frac{3}{2}A_3 c + \dots \quad (1-9)$$

(1-8)、(1-9)の(左辺)対 c のプロットより、 $c=0$ へ外挿すれば、 A_3 についての仮定なしに、 A_2 の値が求まる。ただし、この方法を用いるためには、分子量 M_n と M_w の信頼できる値がわかっていることが必要である。

その他、(1-1)式、(1-2)式に、二次の最小二乗法を適用して、3つの未知数、 M 、 A_2 、 A_3 を同時に決定する方法も考えられる。この場合、浸透圧および光散乱の測定誤差は、濃度に無関係に一定であると考えられるので、(π で、溶媒柱にして ± 0.02 cm, $(Kc/R\theta)_{\theta=0}$ で、 $\pm 0.02 \times 10^3$ $g^{-1/2}$)、個々の実験値の点に、濃度に比例した統計的な重みをかけるのが妥当である。

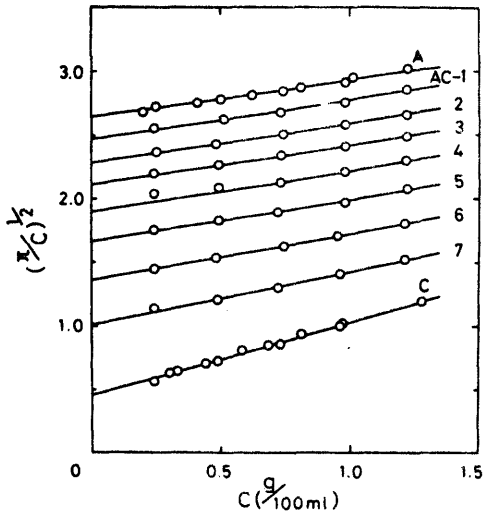


図1-1. 試料, A, C および A-C 混合系の $(\eta/C)^{1/2}$ 対 C の平方根プロット.

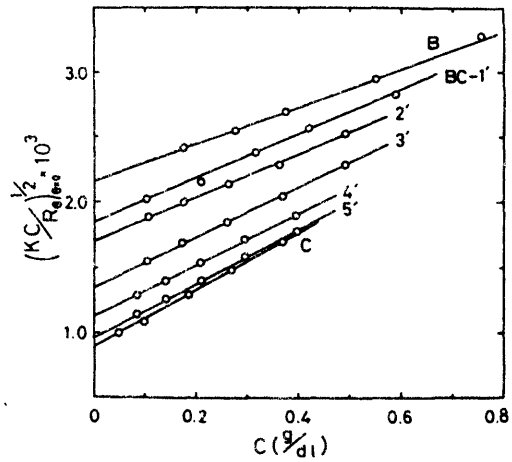


図1-2. 試料, B, C および B-C 混合系の $(\eta/C)_{\theta=0}^{1/2}$ 対 C の平方根プロット

表1-1 試料の分子量とオズボーン係数

| 試料 | | A | B | C |
|--------------------------------------|-----|-----------------|-----------------|-----------------|
| $M_n \times 10^{-4}$ | (1) | 3.59 ± 0.05 | 20.6 ± 0.3 | 119 ± 13 |
| | (3) | 3.54 ± 0.20 | 20.7 ± 0.3 | 193 ± 26 |
| $M_w \times 10^{-4}$ | (1) | | 21.4 ± 0.2 | 123 ± 5 |
| | (3) | | 20.8 ± 0.1 | 147 ± 11 |
| $A_{2,05} \times 10^4$ cm^3/g^2 | (2) | 5.86 ± 0.14 | 3.49 ± 0.08 | 2.11 ± 0.08 |
| | (3) | 4.68 ± 0.39 | 3.52 ± 0.14 | 3.03 ± 0.16 |
| $A_{2,25} \times 10^4$ cm^3/g^2 | (2) | | 2.91 ± 0.04 | 1.75 ± 0.07 |
| | (3) | | 2.57 ± 0.05 | 2.41 ± 0.33 |

- (1) (1-5)式あるいは(1-6)式の平方根プロット
- (2) 方法(1)で決めた分子量を用いて、(1-8)式あるいは(1-9)式の Stockmayer-Casassa 法
- (3) (1-1)式あるいは(1-2)式の二次最小二乗法

表1-2 ポリ(α -メチルスタレン)混合物のトルエン溶液, 25°Cの
 ヌビール係数

| 試料 | W_2^a | $M \times 10^{-4}$ | | 計算値 ^c | $A_2 \times 10^{-4}$ | $A_{12} \times 10^{-4}$ |
|---------------|---------|--------------------|------------------|------------------|--------------------------|--------------------------|
| | | (1) ^b | (3) ^b | | cm^3/g^2 | cm^3/g^2 |
| A-B 混合系 (浸透圧) | | | | | | |
| A | 0 | 3.59 ± 0.05 | 3.54 ± 0.20 | | 5.86 ± 0.14 | |
| AB-1 | 0.129 | 4.01 ± 0.02 | 4.05 ± 0.11 | 4.02 | 6.54 ± 0.06 | 9.06 |
| 2 | 0.249 | 4.54 ± 0.41 | 4.39 ± 0.63 | 4.52 | 5.57 ± 0.49 | 5.46 |
| 3 | 0.377 | 5.32 ± 0.10 | 5.49 ± 0.31 | 5.21 | 6.15 ± 0.23 | 7.20 |
| 4 | 0.505 | 6.26 ± 0.06 | 6.13 ± 0.30 | 6.17 | 5.27 ± 0.10 | 5.88 |
| 5 | 0.629 | 7.71 ± 0.28 | 7.20 ± 0.46 | 7.41 | 4.74 ± 0.39 | 5.48 |
| 6 | 0.750 | 9.51 ± 0.33 | 9.03 ± 0.76 | 9.48 | 4.83 ± 0.05 | 6.67 |
| 7 | 0.875 | 13.7 ± 0.6 | 13.2 ± 1.6 | 13.0 | 4.04 ± 0.10 | 6.19 |
| B | 1 | 20.6 ± 0.3 | 20.7 ± 0.3 | | 3.49 ± 0.08 | |
| | | | | | | 平均 6.56 |
| B-C 混合系 (浸透圧) | | | | | | |
| B | 0 | 20.6 ± 0.3 | 20.7 ± 0.3 | | 3.49 ± 0.08 | |
| BC-1 | 0.125 | 23.9 ± 0.7 | 23.1 ± 0.7 | 22.9 | 3.63 ± 0.07 | 4.25 |
| 2 | 0.254 | 28.7 ± 0.2 | 23.9 ± 1.1 | 26.1 | 3.80 ± 0.12 | 4.54 |
| 3 | 0.378 | 32.0 ± 1.0 | 32.4 ± 1.2 | 29.9 | 3.55 ± 0.08 | 4.01 |
| 4 | 0.500 | 38.3 ± 3.5 | 30.3 ± 0.5 | 35.1 | 3.73 ± 0.22 | 4.66 |
| 5 | 0.751 | 45.2 ± 7.6 | 77.7 ± 12.5 | 54.8 | 1.08 ± 0.36 | (-0.88) |
| C | 1 | 119 ± 13 | 193 ± 26 | | 2.11 ± 0.08 | |
| | | | | | | 平均 4.34 |

表1-2. (続き)

| 試料 | W_2^a | $M \times 10^{-4}$ | | 計算値 ^c | $A_2 \times 10^{-4}$ | $A_{12} \times 10^{-4}$ |
|---------------|---------|--------------------|------------------|------------------|--------------------------|--------------------------|
| | | (1) ^b | (3) ^b | | cm^3/g^2 | cm^3/g^2 |
| A-C 混合系 (浸透圧) | | | | | | |
| A | 0 | 3.59 ± 0.05 | 3.54 ± 0.20 | | 5.86 ± 0.14 | |
| AC-1 | 0.125 | 4.15 ± 0.04 | 3.95 ± 0.30 | 4.08 | 5.56 ± 0.26 | 4.76 |
| 2 | 0.215 | 4.73 ± 0.22 | 4.74 ± 0.61 | 4.74 | 5.88 ± 0.13 | 6.54 |
| 3 | 0.371 | 5.68 ± 0.10 | 5.55 ± 0.13 | 5.62 | 5.69 ± 0.09 | 6.60 |
| 4 | 0.500 | 7.01 ± 0.59 | 6.40 ± 1.04 | 6.99 | 5.12 ± 0.13 | 6.26 |
| 5 | 0.621 | 9.16 ± 1.10 | 8.41 ± 2.05 | 9.01 | 4.30 ± 0.27 | 5.63 |
| 6 | 0.751 | 13.5 ± 1.1 | 13.8 ± 1.8 | 13.2 | 3.80 ± 0.09 | 6.01 |
| 7 | 0.874 | 24.3 ± 1.0 | 23.9 ± 1.4 | 23.6 | 3.00 ± 0.09 | 5.91 |
| C | 1 | 119 ± 13 | 193 ± 26 | | 2.11 ± 0.08 | |
| | | | | | | 平均 5.96 |
| B-C 混合系 (光散乱) | | | | | | |
| B | 0 | 21.4 ± 0.2 | 20.8 ± 0.1 | | 2.91 ± 0.04 | |
| BC-1' | 0.0513 | 29.2 ± 1.0 | 34.5 ± 3.1 | 26.3 | 2.89 ± 0.17 | 2.84 |
| 2' | 0.101 | 34.6 ± 0.8 | 31.7 ± 1.0 | 31.6 | 2.79 ± 0.07 | 3.00 |
| 3' | 0.250 | 54.9 ± 1.5 | 52.5 ± 1.5 | 46.8 | 2.62 ± 0.03 | 3.38 |
| 4' | 0.503 | 78.1 ± 2.9 | 88.8 ± 2.3 | 72.4 | 2.16 ± 0.10 | 3.27 |
| 5' | 0.747 | 104 ± 6 | 123 ± 9 | 97.3 | 1.94 ± 0.06 | 3.52 |
| C | 1 | 123 ± 5 | 147 ± 11 | | 1.75 ± 0.07 | |
| | | | | | | 平均 3.20 |

a) 高分子量成分, 2, の重量分率

b) (1), (2), (3) は, 表1-1の脚注を参照のこと

c) 平方根プロットで決めた分子量 ($M_i(1)$ と $M_i(2)$) を用いて計算した分子量の値

表1-1 および表1-2 には、3つの単分散試料とその混合物について、式(1-5), (1-6)の平方根プロットによる方法(1)と、式(1-1), (1-2)の二次の最小二乗法による方法(3)とで求めた分子量の値を比較して載せてある。浸透圧の場合には、分子量が低ければ、方法(1)と(3)の両者から得られた値は、ほぼ一致しているが、分子量が高くなると、一致はよくない。特に、試料Cの分子量については、二次の最小二乗法で決めた値を、貧溶媒中で光散乱の測定により決めた分子量の値($M_w = 1.19 \times 10^6$)⁴と比較すると、妥当な値であるとは考えられない。表1-2 では、さらに、平方根プロットで得られた2つの単分散ポリマーの分子量の値を使って計算した混合系の分子量の値と、直接測定された値とが比較されている。その比較より、浸透圧のデータにおいては、分子量が $(2 \sim 3) \times 10^5$ より高ければ、二次の最小二乗法で求めた値は、信頼性が薄いと考えられる。以上の結果、および、3つの単分散試料の浸透圧の測定を除き、実験値は、二次の最小二乗法を適用できるほど、十分には多くないことを考慮して、これからの解析には、平方根プロットの方法で求めた分子量を用いることにした。

3つの単分散試料について、式(1-8)あるいは(1-9)の(左辺)対Cのプロットをしたものが、浸透圧は図1-3、光散乱は図1-5に、それぞれ示してある。このプロットより、最小二乗法を用いて A_2 を決定することが出来る。(方法(2))この場合、やはり、個々の実験値には、濃度に比例した統計的な重みをかけて行なった。3つの単分散試料について、このようにして求めた A_2 の値を表1-1に示してある。この表1-1には、比較のため、二次の最小二乗法で決めた A_2 の値も載せてある。分子量の場合と同様に、分子量が低ければ、浸透圧の測定値からの両者の

値の一致は、ほぼ満足できるものである。しかし、光散乱では、二次の最小二乗法を用いるには実験値の数が少な過ぎるようである。二次の最小二乗法を式(1-1)あるいは(1-2)に適用する方法で得られた分子量は、比較的信頼できる値かもしれないが、 A_2 と A_3 の値は、特に実験値が少なければ、それほど信頼できないと考えられる。

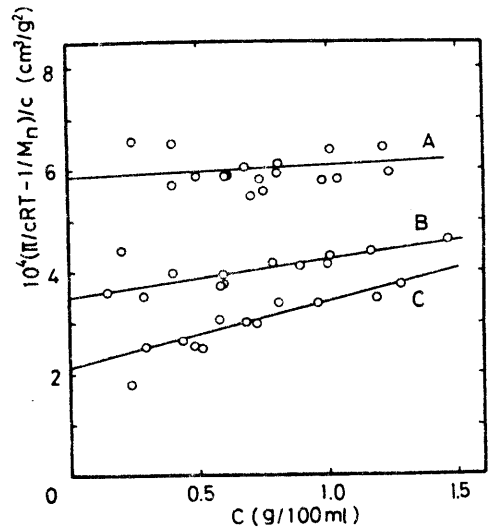


図1-3. 浸透圧についての単分散ポリマーの Stockmayer-Casassa プロット

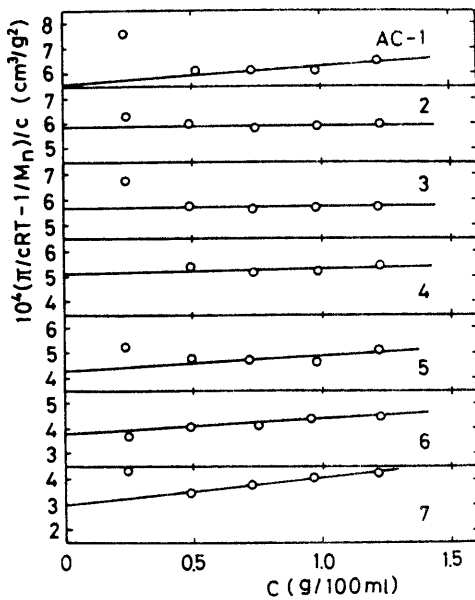


図1-4. 混合系の浸透圧データの Stockmayer-Casassa プロット。
図1-1と同じデータである。

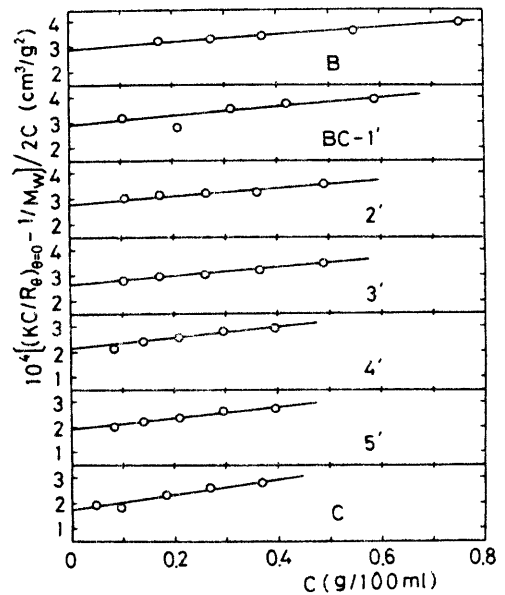


図1-5. 単分散ポリマーおよび混合系の光散乱データの Stockmayer-Casassa プロット
図1-2と同じデータである。

混合系に対しても、同様に、式(1-8)あるいは(1-9)の(左辺)対Cの Stockmayer-Casassa プロットを行なったが、その例を図1-4, 図1-5に示す。これらのプロットにおいては、最小濃度の値は、誤差が大きく、妥当な傾きを有する直線から、余りにも大きくはずれるため、これらの値を無視し、かつ、濃度按比例した統計的な重みをつけて、最小二乗法を行ない外挿値 A_2 を求めた。このような最小二乗法で得られた直線は、図1-4, 図1-5に見られるように、妥当である。

対角係数 (cross coefficient) A_{12} の値は、表1-2の混合物の値から、(1-3)式あるいは(1-4)式を用いて計算することができる。その結果も、表1-2に載せてある。ただし、光散乱のデータから A_{12} を計算する場合には、 M_w のわずかな違いも、 A_{12} に大きな誤差を与えるので、信頼できる A_{12} の値を得るためには、 M_w として計算値を用いなければならぬ。もし、 $M_w(1)$ として規定値を直接用いれば、非常に大きな A_{12} の値 (平均 5.04×10^4) が得られる。それぞれの混合系には、若干の例外的に低い値があるものの、 A_{12} の平均値は、いずれの場合も、 A_{11} と A_{22} の両者の値より大きいと結論できる。したがって、 A_2 対 W_2 (混合比) のプロットには、極大が現われなければならない。²⁴ 図1-6 ~ 図1-9に、 A_2 の実験値を、混合比 W_2 に対してプロットしてある。図1-9では、極大は見い出されないが、図1-5のプロットの BC-1' で、異常に低い実験値を除けば、極大は現われる。このように微妙な問題では、グラフ上の点を調べて議論を進めることは妥当ではないという一例である。

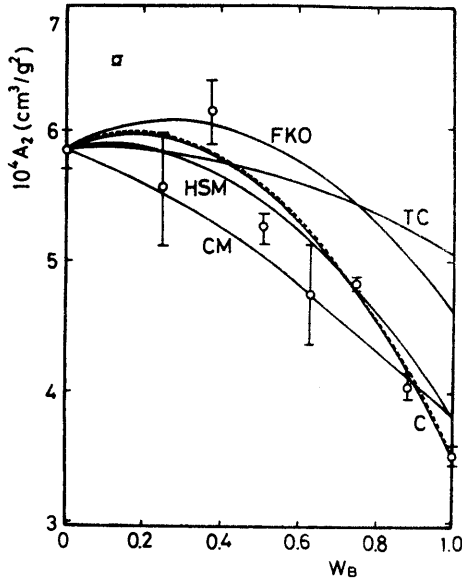


図1-6. A-B混合系(浸透圧)の A_2 対 W_B のプロット
 実線(理論曲線)

C ; 式(1-10)
 FKO ; 式(1-18), (1-19)
 CM ; 式(1-20), (1-21)
 TC ; 式(1-22) ~ (1-25)
 HSM ; 式(1-20), (1-29)

点線(実験曲線)
 A_{12} の平均値を用いて計算した

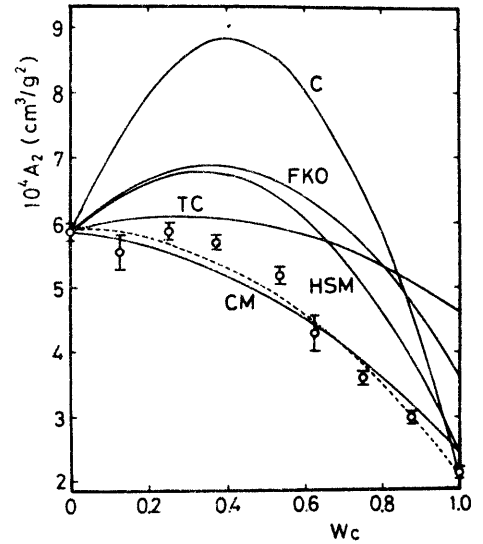


図1-8. A-C混合系(浸透圧)の A_2 対 W_C のプロット。
 (曲線は図1-6と同じ)

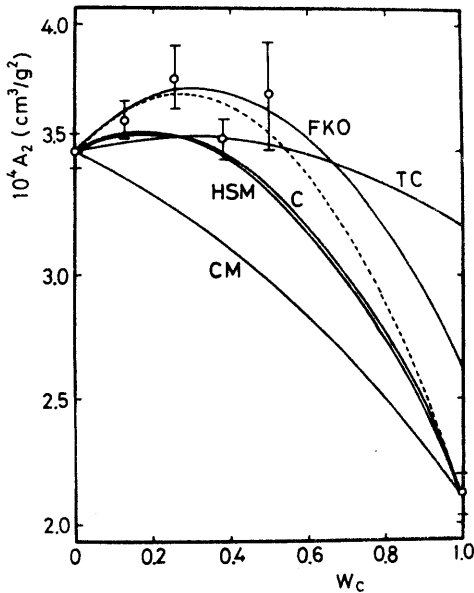


図1-7. B-C混合系(浸透圧)の A_2 対 W_C のプロット。
 (曲線は図1-6と同じ)

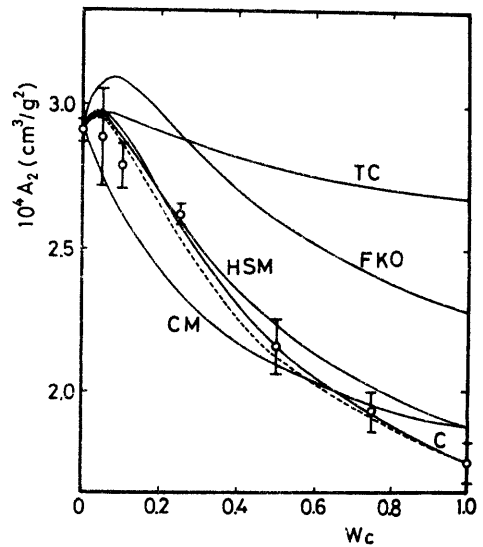


図1-9. B-C混合系(光散乱)の A_2 対 W_C のプロット
 (曲線は図1-6と同じ)

§1-5 実験結果と理論との比較

良溶媒中のポリマー鎖は、分子間相互作用に関して剛体球的に挙動すると仮定することによって、Casassa (C)¹⁹ は、異なる分子量のポリマーの間の相互作用係数 A_{12} に対し、次のような半経験式を提出した。

$$A_{12} = A_{11} (\frac{1}{8}\gamma) [1 + \gamma^{(2-a)/3}]^3 \quad (1-10)$$

ここで γ は、2つのポリマーの分子量の比 M_2/M_1 ($M_2 > M_1$) で、 a は同一溶媒中の単分散ポリマーに対する A_2 の分子量依存性をあらわす経験的な定数、すなわち、 $A_2 \propto M^{-a}$ である。前に決定された a の値 (0.28)⁴ を用いて、A-B, B-C, A-C の各混合系に対する A_{12} の値を (1-10) 式から計算することができる。このようにして得られた A_{12} の計算値 (cm^3/g^2) は、浸透圧の A-B, B-C, A-C 混合系に対して、それぞれ 6.46×10^{-4} , 3.98×10^{-4} , 13.0×10^{-4} であり、光散乱の B-C 混合系に対しては、 3.46×10^{-4} であった。図 1-8 の A-C 混合系の場合を除き、計算値と実験値は、ほぼよい一致を示している。混合系の A_2 は、図 1-6 ~ 図 1-9 に示してあるように、 A_{11} , A_{22} の値と、 A_{12} の、この計算値を求めて式 (1-3) と (1-4) から計算することができる。計算値と実験値は、 γ が余り大きくなければ、ほとんど一致しており、これは以前の貧溶媒中で得られた結論と一致している。極大も、理論曲線 (C) 上に見い出される。しかし、残念ながら、Casassa の理論からは、単分散ポリマー溶液の第二ビリアル係数 A_2 、すなわち、 A_{11} など、の挙動については、予想できない。

ポリマー鎖のモデルによれば、一般に、単分散ポリマーの A_2 は次式であらわされる。²

$$A_2 = 4\pi^{3/2} N_A B \bar{h}(z) \quad (1-11)$$

ここで

$$B = (\frac{1}{4\pi})^{3/2} \beta / m^2 \quad (1-12)$$

$$z = B (\langle s^2 \rangle_0 / M)^{-3/2} M^{1/2} \quad (1-13)$$

であり、 N_A は Avogadro 数、 m はセグメントの分子量、 β は 2つのセグメント間の相互作用に対する二体クラスター積分 (binary cluster integral) で、 $\langle s^2 \rangle_0$ は、分子量 M のポリマーの非擾動状態 (unperturbed state) での慣性半径の二乗平均である。分子量依存性を与える $\bar{h}(z)$ 関数は、それぞれの理論によって異なる。ヒルエン、25°C でのこのポリマーの z の値は、すでに決定されている次式を用いることにより計算できる。⁴

$$z = 3.45 \times 10^{-3} M^{1/2} \quad (1-14)$$

試料が単分散ではなく、異った分子量 M_1 と M_2 の 2つのポリマーの混合物の場合には、(1-11) 式の定数項は変わらず、 $\bar{h}(z)$ 関数のみか修正される。不均一系のその関数を $\bar{h}(z_{12})$ であらわすと、 $\bar{h}(z_{12})$ は $\bar{h}(z_1, z_2)$ のように z_1 と z_2 の関数としてあらわされる。すなわち、ポリマー 1 と 2 との相互作用係数、 A_{12} は次式であらわされる。

$$A_{12} = 4\pi^{3/2} N_A B \bar{h}(z_{12}) \quad (1-15)$$

さらに、 A_{12} を計算するためには、 B の値が必要である。 $\langle S^2 \rangle_0 / M$ の値が溶媒に依存せず一定であると仮定すれば ($8.2 \times 10^{-18} \text{ cm}^2/\text{g}^2$)、(1-14)式より、トルエン、 25°C でのポリ(α -メチルスチレン)に対し、 $B = 8.1 \times 10^{-29}$ となる。したがって、この B の値を用いて、理論との比較を行うために必要な3つの値、 A_{11} 、 A_{22} 、 A_{12} が理論から計算でき、次に、これらの3つの値を用いて、混合比 W_2 の関数として、 A_2 が計算できる。又、理論と実験との比較を容易にするために、図1-6 ~ 図1-9のように、 B の値を若干修正して、 A_{11} の計算値と理論値とを一致させることにする。

関数 $h(z_{12})$ は、展開形 (expanded form) では、次のようにあらわされる。

$$h(z_{12}) = 1 - B_{12} z_1 + C_{12} z_1^2 + O(z_1^3) \quad (1-16)$$

擾動法により、Yamakawa-Kurataは、 B_{12} を計算して、次の結果を得た。¹⁴

$$B_{12} = \left(\frac{16}{3}\right) (1 + \delta^{1/2}) - \left(\frac{32}{15\delta}\right) [(1 + \delta)^{5/2} - \delta^{5/2} - 1] \quad (1-17)$$

さらに、Tagami-Casassaは、³⁰ δ の関数として、 C_{12} の項を数値的に計算して求めた。よく知られているように、展開形の適用範囲は、 z_1 の非常に小さな値に限られるので、(1-16)式を、本研究の良溶媒系の実験値と比較することはできない。大きな z の値での単分散ポリマーに対する $h(z)$ の閉じた形は、分子内相互作用を、 α で、 $\bar{z} = z/\alpha$ のように考慮して、 $h_0(\bar{z})$ という関数で、通常、あらわされる。ここで、 α はポリマー分子1個が、他のポリマー分子と接触している場合の膨脹係数である。

異った分子量の2種類のポリマーの混合系に対する $h(z_{12})$ の閉じた形 (closed form) すなわち $h_0(\bar{z}_{12})$ も、単分散ポリマーと同じような近似を用いてあらわされる。

(1) 均一セグメント密度モデル (smooth density model) を用いて、Flory-Krigbaum-Crofino (FKC)^{12,31} は、異った分子量の2種類のポリマー混合系に対して、理論を提出した。いわゆる修正形 (modified form) では、次のように書かれる。³²

$$h_0(\bar{z}_{12}) = \frac{\ln(1 + 5.73 \bar{z}_{12})}{5.73 \bar{z}_{12}} \quad (1-18)$$

$$\bar{z}_{12} = 2^{3/2} \gamma [1 + (\alpha_2/\alpha_1)^2 \gamma]^{-3/2} \bar{z}_1 \quad (1-19)$$

$$\bar{z}_1 = z_1 / \alpha_1^3$$

(2) ランダムフライト鎖 (random flight chain) のモデルを用いて、Casassa-Markovitz (CM)¹⁰ は、均一系ポリマー溶液に対してよく知られた理論を提出した。これを、不均一系にまで拡張すれば、次のようになる。

$$h_0(\bar{z}_{12}) = \frac{1 - \exp(-5.73 \bar{z}_{12})}{5.73 \bar{z}_{12}} \quad (1-20)$$

$$\bar{z}_{12} = 0.698 \left[\frac{8}{3} \left\{ 1 + (\alpha_2/\alpha_1)^2 \gamma^{1/2} \right\} - \frac{16}{15} (\alpha_1/\alpha_2)^2 \gamma^{-1} \times \right.$$

$$\left. \left\{ (1 + (\alpha_2/\alpha_1)^2 \gamma)^{5/2} - (1 + (\alpha_2/\alpha_1)^5 \gamma^{5/2}) \right\} \right] (\alpha_1/\alpha_2)^2 \bar{z}_1$$

(1-21)

(3) Kurata-Fukatsu-Sotobayashi-Yamakawa の理論¹¹ を、ポリマー混合系に拡張し、(1-16)式と比較することにより、Tagami-Casassa (TC)³⁰ は、次の式を得た。

$$h_0(\bar{z}_{12}) = \frac{1 - (1 + K_2 \bar{z}_{12})^{-(K_1 - K_2)/K_2}}{(K_1 - K_2) \bar{z}_{12}} \quad (1-22)$$

$$\bar{z}_2 = \bar{z}_1 \{ 1 + [(C_{12} - I_1 - I_2) / B_{12}] \bar{z}_1 \}^{-1} \quad (1-23)$$

$$\therefore K_1 = 2 B_{12} \quad (1-24)$$

$$K_2 = [3(I_1 + I_2) - 2 B_{12}^2] / B_{12} \quad (1-25)$$

とて $(I_1 + I_2)$ は、 γ の関数として数値的に与えられる。

膨脹係数 α_1 と α_2 は無限希釈での膨脹係数に等しいと仮定すれば、 A_{12} および、その対応する関数、 A_{11} と A_{22} の理論値は、(1-18)~(1-19)式 (FKO), (1-20)~(1-21)式 (CM), (1-22)~(1-23)式 (TC) から計算できる。パラメータ γ が (1-14) 式で与えられるば、 α^3 は、次式より計算できることか、この試料を用いた溶液物性の研究よりわかっている。⁴

$$\alpha^5 - \alpha^3 = \frac{134}{105} \gamma \quad (1-26)$$

Flory の (1-26) 式³³ は、分子量が低ければ、実験結果と若干の違いを示すけれども、本研究の目的のためには、その違いは、それほど重大ではない。以上のようにして得られた A_{12} , A_{11} , A_{22} の値を、(1-3) 式あるいは (1-4) 式に代入することによって、 A_2 の値を、 W_2 の関数として求めることができる。このようにして計算された理論曲線は、図 1-6 ~ 図 1-9 に示されている。それらの図より、FKO の (1-18) 式は極大を示すが、CM の (1-20) 式は極大が現われない。これは、単分散ポリマーでは、後者の CM 式が、前者の FKO 式よりも実験値とよい一致を示すこととは対照的である。TC の理論曲線も極大が現われるものの実験値との不一致は非常に大きい。

したがって、 Φ -ビリアル係数に関する理論の中には、単分散ポリマーの分子量依存性と異った分子量の2種類のポリマーの混合物の混合比依存性の二つを、定量的にかつ、統一的に説明できる理論は一つもないと結論できる。

§ 1-6 考察

単分散ポリマー-溶液に対しては、式(1-11)は通常、次のように変形される。²

$$A_2 = 4\pi^{3/2} N_A \frac{\langle S^2 \rangle^{3/2}}{M^2} \psi(\bar{z}) \quad (1-27)$$

$\psi(\bar{z})$ を除いた A_2 の形は、剛体球の Φ -ビリアル係数に比例しており、 $\psi(\bar{z})$ は、その剛体球モデルから、どれだけはずれているかを示している。すなわち、ポリマー鎖の浸入度 (degree of interpenetration) をあらわす。すでに報告されているように、^{4,34} \bar{z} が 0.4 より大きければ、 $\psi(\bar{z})$ はほとんど一定になるので、良溶媒中でのポリマー鎖は、その慣性半径が、 $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ に比例するような熱力学的剛体球として、近似的にあらわされる。もし、異なった分子量のポリマー鎖の間の熱力学的な相互作用に対しても、これが成り立つならば、すなわち、ポリマー鎖の分子間相互作用が、剛体球の間の相互作用に類似しており、剛体球の A_2 からの違いが $\psi(\bar{z}_{12})$ であらわされるならば、 A_{12} は次式のように書かれる。

$$A_{12} = 4\pi^{3/2} N_A \frac{(\langle S_1^2 \rangle^{1/2} + \langle S_2^2 \rangle^{1/2})^3}{2^3 M_1 M_2} \psi(\bar{z}_{12}) \quad (1-28)$$

現在までに提出されているすべての理論は、 $\psi(\bar{z})$ を $\bar{z}h(\bar{z})$ とあらわしている。不均一ポリマー系においても、浸透関数は、二つの分子、1と2の相互作用をあらわすパラメーター \bar{z}_{12} の関数であり、又、 $\psi(\bar{z}_{12})$ の関数形も、単分散ポリマー系と同じ形をしている、すなわち、 $\psi(\bar{z}_{12}) = \bar{z}_{12}h(\bar{z}_{12})$ と仮定してもよいであろう。したがって、(1-15)式と(1-28)式から、 \bar{z}_{12} は次式のようになるであろうと推定できる。

$$\bar{z}_{12} = \frac{2^3 \delta}{[1 + (\alpha_2/\alpha_1) \delta^{1/2}]^3} \bar{z}_1 \quad (1-29)$$

$M_1 = M_2$ であれば、(1-28)式は(1-27)式と一致する。

相互作用をしているポリマー鎖の慣性半径が無限希釈の値と等しいと仮定すれば、 $\psi(\bar{z}_{12})$ の値は、(1-28)式を用いて、 A_{12} の平均値から計算することが出来る。

$\psi(\bar{z}_{12})$ の値は、浸透圧では、A-B混合系 0.200, B-C混合系 0.222, A-C混合系 0.094, 光散乱のB-C混合系では 0.176である。基準となるポリマーの分子量が同じならば、 $\psi(\bar{z}_{12})$ すなわち、浸入度は、分子量の比 δ が大きくなればなるほど大きな値となることがわかる。さらに、このようにして得られた $\psi(\bar{z}_{12})$ の値が、(1-29)式から計算した \bar{z}_{12} に対してプロットしたのが図1-10に示してある。図1-10には、比較のため、単分散ポリ(α-メチルスチレン)の $\psi(\bar{z})$ 対 \bar{z} のプロット⁴ が載せてある。図1-10より、 \bar{z}_{12} を適当に定義すれば、 $\psi(\bar{z}_{12})$ は、単分散ポリマーの $\psi(\bar{z})$ と同じ関数形となることが推定できる。この推定を確かめるためには、図1-10の $\psi(\bar{z}_{12})$ の実験値は少な過ぎるけれども、この推定に基づいて計算した A_2 の値を、図1-6 ~ 図1-9の実験値と比較することにより、この推定の正しさは確認される。

すなわち, Casassa-Markowicz の理論式 (1-20) は, 単分散ポリマーのデータと最もよい一致を示すので, 上の推定が正しければ, (1-15)式, (1-29)式, (1-20)式を結びつければ, 混合系の実験値とよい一致を見るはかである。 A_{12} に対する式 (1-15), (1-29), (1-20) の計算値と, 対応する A_{11}, A_{22} の値を (1-3)式, (1-4)式に代入して計算した A_2 が, W_2 の関数として 図 1-6 ~ 図 1-9 に曲線 (HSM) としてあらわされている。これらの図において, HSM の理論曲線は, 他の理論曲線よりも, 実験データとの一致がよいことは明らかである。又, FKO の理論, すなわち, 式 (1-15) と (1-19) より,

$$A_{12} = 4\pi^{3/2} N_A \frac{(\langle S_1^2 \rangle + \langle S_2^2 \rangle)^{3/2}}{2^{3/2} M_1 M_2} \bar{z}_{12} h(\bar{z}_{12}) \quad (1-30)$$

ここで, \bar{z}_{12} は (1-19) 式で定義される。 $\bar{z}_{12} h(\bar{z}_{12})$ を除いた (1-30) 式の形は, (1-28) 式と若干異なった形をしており, もっとはっきり言えば, (1-28) 式の値よりも大きな値となっている。

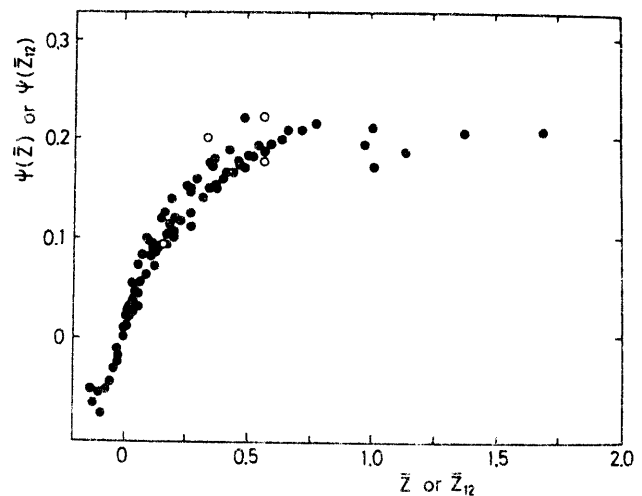


図 1-10. 単分散ポリマーの $\psi(\bar{z})$ 対 \bar{z} の関係とポリマー混合系の $\psi(\bar{z}_{12})$ 対 \bar{z}_{12} の関係との比較。

黒丸●: 単分散ポリマーの $\psi(\bar{z})$ のデータ⁴
 白丸○: (5-28)式を用いて, A_{12} の平均値より求めた $\psi(\bar{z}_{12})$ の値。

以上より、良溶媒中のポリマー鎖は、ポリマーの分子量の違いが余り大きくなければ、熱力学的な剛体球として相互作用をしていると結論される。換言すれば、単分散ポリマーの浸入関数 $\psi(\bar{M})$ は、すでに報告されているように、^{4,34} 大きな \bar{M} の範囲では、一定となることは当然の結果と考えられる。もし、分子量の違いが極端に大きければ、低分子量のポリマーは高分子量のポリマー鎖の中へ浸入し、Casassaの剛体球モデル¹³からの予想に反して、極大は不明瞭になってしまう。

第2章 ポリ(クロトン酸 *tert*-ブチル)の合成と物性

§2-1 要旨

クロトン酸 *tert*-ブチル (TBC) のモノマーを高度に精製し、2-メチルブチリチウム (2-MeBuLi) を開始剤に用いれば、容易にアニオン重合することが可能である。重合条件を詳細に検討した結果、テトラヒドロフラン (THF) 溶媒中、 -78°C で行なえば、重合は停止反応なしにリビング的に進行し、得られたポリマーの分子量分布は単分散となる。上記の条件により得られたポリ(クロトン酸 *tert*-ブチル) (PTBC) は、色々な溶媒に可溶であり、フェニルマグネシウムブロマイド (PhMgBr) を開始剤とし、トルエン溶媒中、 -78°C で重合して得られたポリマーとは立体規則性が異なった。さらに、 α, β の2つの置換基の立体障害のため、半屈曲性鎖 (semiflexible chain) の特徴を示すことがわかった。

§2-2 序

クロトン酸エステル $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCOOR}$ (R =アルキル基) のアニオン重合は、すでに述べたように、色々な見地から意義がある。 α, β 二置換モノマーの重合機構には、多くの未解決の問題があり、さらに、得られたクロトン酸エステルのポリマーは、ポリマーの物理化学的研究の試料としても重要である。すなわち、 α 位にメチル置換基のあるメタクリル酸エステルと異なり、クロトン酸エステルのポリマーは、図1-1に示すような、色々な立体規則性の構造を有する可能性が

あり、二重立体規則性⁶ポリマーのコンフォメーション (conformation) およびコンフィギュレーション (configuration) の研究を行なうことができる。さらに、そのポリマーは、 α , β の両置換基の立体障害効果のために、柔軟性のより少ない鎖となることが予想されるので、ポリマーの物性に及ぼす β 置換基の影響⁷ についての研究に役立つと思われる。

しかしながら、クロトン酸エステルの重合は、一般に、ラジカル性あるいはカチオン性の開始剤では、うまくゆかない。³⁵ アニオン開始剤を用いれば、限られた実験条件下でのみ重合させることができるが、クロトン酸エステルのアニオン重合の研究は、アクリル酸エステルやメタクリル酸エステルの研究に較べれば非常に少ない。Nattaらは、³⁶ *tert*-ブチルあるいはイソプロピルエステルなどのクロトン酸の分岐アルキルエステルが、トルエン中、 -78°C で、 PhMgBr を開始剤として重合することを最初に報告した。又、Tsurutaらによれば、^{37, 38} 水素化リチウムアルミニウム LiAlH_4 、特に四エチルカルシウム亜鉛錯体 $\text{CaZn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ は、単にクロトン酸の分岐アルキルエステルだけでなく、メチルあるいはエチルなどの直鎖アルキルエステルの、トルエンあるいは THF 中、 -78°C での重合に対して非常に効果的である。しかし、Nattaら及び Tsurutaらによって用いられた開始剤は、一般に、高度な立体規則性ポリマーを生成する錯体化合物 (complex compound) である。実際、得られたポリマーは、全て、結晶性であり、通常の多くの溶媒には、うまく溶解しなかった。

これに対して、Millerらは、³⁵ クロトン酸 *tert*-ブチル (TBC) の重合に、トルエン中、 -45°C で、2-メチルブチリチウム (2-MeBuLi) を、ジメトキシエタン中、 -45°C と 26°C で、リチウムナフタレンを用いた。そして、得られたポリマーは、ほとんど非晶性であり、トルエンに可溶であった。Grahamらは、³⁹ さらに、9-フルオレニルリチウム

(FLi), リチウムナフタレン, ジブチルマグネシウムを開始剤として用いれば, クロトン酸の各種アルキルエステル, 特にイソプロピルエステルを, -78°C , 溶媒 トルエン, THF, 塩化メチレン中で重合させることができることを報告している。これらの開始剤は, 特に THF 溶媒中で, 立体的規則性の少ないポリマーを生成することが知られている。しかしながら, Millerら及び Grahamらの両者の重合においては, 重合率はそれほど高くなく, 又, 得られたポリマーの分子量も一般に低い。實際上, THF中ではほとんど重合されておらず, 又, トルエン中で得られたポリマーは不溶性のゲルを含んでいる。³⁹ 分子量分布も, 恐らく単分散になっていないと考えられる。

本章では, TBCモノマーの精製方法及び重合条件を検討した結果, 非常に注意深くモノマーを精製すれば TBCは -78°C , THF中で 2-MeBuLiを開始剤としてアニオン重合させることができ, その重合はリビング的に100%重合率まで進行し単分散ポリマーを与えることを示す。さらに, 得られたポリマーは, 多くの溶媒に容易に溶解し, PhMgBr で重合したポリマーとは異なったコンフィギュレーションを有すると共に, 半屈曲性鎖の特性を示すことがわかった。

§2-3 実験

(1) モノマー

モノマーの TBC は, エーテル溶液中で, クロトン酸をイソブテンで硫酸触媒によりエステル化して合成し,⁴⁰ 減圧下で蒸留した。TBCの純度は, NMR, 赤外吸収スペクトル, ガスクロマトグラフィによりチェックした。TBCを水素化カルシウムで乾燥後, TBCを真空系(約 10^{-6} mmHg)に移し,

ナトリウムミラーで処理して蒸留することにより精製をくり返した。最終精製は、図2-1に示すような装置により行なった。この装置を真空ラインから溶封して切り離した後、 α -メチルスチレンテトラマーのカリウム塩のTHF溶液、A、で装置内部を洗い、洗浄液を容器Bに集めて回収し、Bを溶封して切り離す。CのTBCモノマーをフラスコDに移し、 n -ブチルリチウム (n -BuLi) の n -ヘキシルベンゼン溶液あるいは流動パラフィン溶液をEから一滴ずつフラスコD中のTBCIに加える。TBCモノマーが重合を開始し始めたら、 n -BuLiの滴下を止め、DからH又はIに手早く蒸留する。重合の開始点は、溶液の粘性挙動から検知できる。蒸留速度は、トラップFをドライアイスとアセトンの混合物で、トラップGを液体窒素で、それぞれ冷却してコントロールする。このようにして精製したモノマーは、注意深く精製した溶媒で希釈し、重合に用いた。

(2) 開始剤

2-MeBuLiは活性アミルアルコールと塩化チオニルとから合成した塩化2-メチルブチルと金属リチウムを n -ヘキサン中で反応させて合成した。

2-MeBuLiの濃度は標定した塩酸を用いて希定し決定した。さらに、 PMgBr のトルエン溶液および n -BuLiの n -ヘキサン溶液は、通常の方法により調製して使用した。

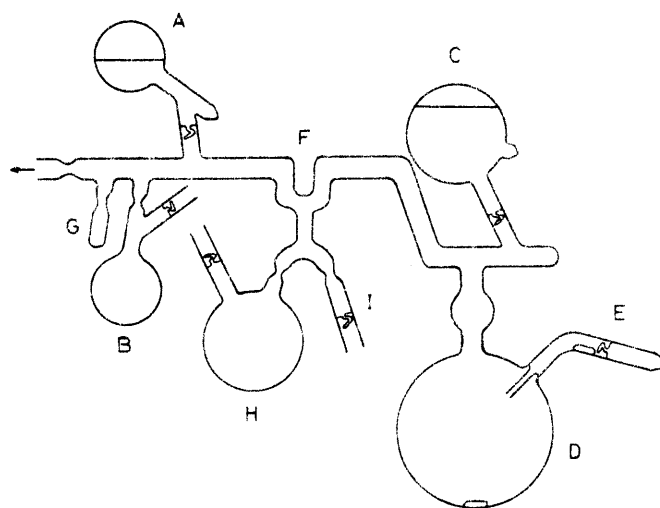


図2-1. モノマー精製装置. 記号は本文参照のこと.

(3) 溶媒

THFはすでに報告されている方法で精製した。⁴¹トルエンは、先づ硫酸洗浄し、金属ナリウムで乾そうして分留した後、水素化カルシウムでさらに乾そうし、真空系で蒸留し、最終的には、 $n\text{-BuLi}$ と混合してから蒸留して精製した。

(4) アニオン重合

重合装置の概略を、図2-2に示す。脱気後、装置を真空ラインから溶封して切り離した後、Jの α -メチルstyレンのテトラマーカリウム塩のTHF溶液で内部を洗い、洗浄液をKに回収して切り離す。先づ、開始剤溶液Lを、続いて溶媒Mを重合容器Oへ移す。混合溶液を所定の温度まで攪拌して冷却した後、モノマー溶液NをOに短時間に注ぐことにより重合を開始した。

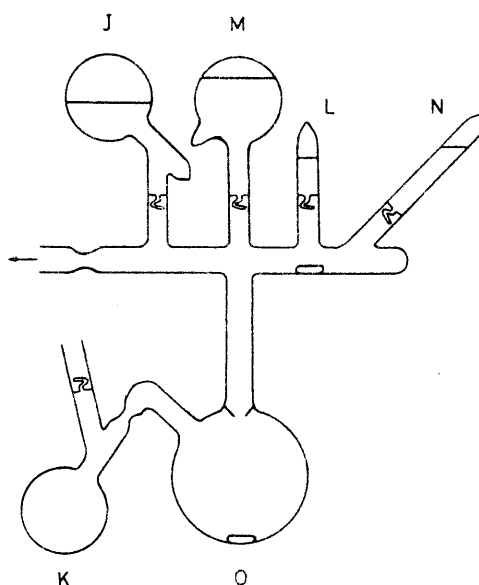


図2-2. 重合装置. 記号は本文参照のこと.

重合は主として 2-MeBuLi , THF, -78°C の系で行ない、ある場合には、比較のため、表2-1に示すような他の条件下でも行なった。重合は、約1~30時間続けた後、粘性の高い重合溶液を重合装置より取り出して、過剰の

表2-1. 重合条件とポリマーのトルエンへの溶解性

| Polymer | Initiator | Solvent | Temp, $^\circ\text{C}$ | Solubility of polymer in toluene |
|---------|-------------------|---------|------------------------|----------------------------------|
| I | 2-MeBuLi | THF | -78 | Soluble |
| II | 2-MeBuLi | Toluene | -50 | Partially soluble |
| III | $n\text{-BuLi}$ | Bulk | Room temp | Soluble |
| IV | PhMgBr | Toluene | -78 | Insoluble |

メタノールに注いで、ポリ(クロトン酸 tert-ブチル) (PTBC) の沈殿をつくった。沈殿は新しいメタノールで洗った後、真空乾そうした。キャラクタリゼーションのための試料の一部は、さらに、再沈殿などの方法により精製し、凍結乾そうした。

(5) ポリマーのキャラクタリゼーション

以上のようにして得られた PTBC は、色々な方法で、キャラクタリゼーションを行なった。すなわち、220 MHz NMR スペクトルは、重クロロフォルム中、50°C で、内部標準として テトラメチルシランを用い、京都大学石油学科の Varian HR-220 スペクトロメーターにより、赤外吸収スペクトルは JASCO IR-A1 により、X線回折パターンは、理学電機の X線回折装置を用い、ポイントビーム法により、DSC パターンは Perkin-Elmer DSC-1B により、それぞれ測定を行なった。

希薄溶液物性は、予備的に、いくつかの測定を行なった。沈降パターンは、シクロヘキサン中、35°C で Beckman Spinco Model E により、浸透圧は、トルエン中、25°C あるいは 30°C で、Hewlett-Packard の高速膜浸透圧計、502 型により、極限粘度数 $[\eta]$ は、トルエン中、25°C、改良 Ubbelohde 型の毛細管粘度計により、光散乱は、THF 中、25°C で、前に報告のある装置により、²⁷ それぞれ測定を行なった。THF 中、25°C での 436 nm の光に対する屈折率の濃度勾配 dn/dc は、島津製の微分屈折計により測定した結果、 0.078_3 であった。

§2-4 結果

(1) TBCのアニオン重合

表2-1 に示した各重合の、初期モノマー濃度 $[M]_0$ および開始剤濃度 $[I]$ は、ほぼ同じ条件で、それぞれ、約 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ および $5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 程度で行なった。I の、2-MeBuLi, THF, -78°C での重合では、重合率は80%あるいはそれ以上に達し、もし、じゅうぶん長い時間重合を続ければ重合率は100%にまで達することが出来る。他方、II の条件、2-MeBuLi, トルエン, -50°C では、Miller らが既に報告しているように、³⁵ 溶液はゲル状になって、重合率も、せいぜい、20~30%程度である。このようなゲルの生成と低重合率は、温度を $0^\circ\text{C} \sim -50^\circ\text{C}$ の範囲で変えても、やはり見出された。これらの実験結果は、Graham らの結果³⁹ と一致している。室温の固相重合 (bulk polymerization) の III においては、重合は、10分以内に、ほとんど完結してしまう。Natta らが行なったように、³⁶ IV の PrMgBr を開始剤として用いた場合は、重合時間を24時間にしても、重合率は10%以下であった。

さらに、I の、2-MeBuLi, THF, -78°C での重合機構を調べるために、 $[M]_0$, $[I]$ および重合率 x を色々変えて重合を行なった。実験条件は次の通りである。

$[M]_0$; $0.24 \sim 0.78 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

$[I]$; $3.6 \times 10^{-4} \sim 1.3 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

THF; $80 \sim 1,500 \text{ ml}$

重合時間; $1.5 \sim 11.5 \text{ 時間}$

x ; $65 \sim 99\%$

ポリマーの分子量; $1.0 \times 10^4 \sim 1.6 \times 10^5$

$[M]_0 \alpha / [I]$ の値は、生成ポリマーの予想重合度を与えるが、これと浸透圧測定より得られた数平均分子量 M_n と比較したところ、測定値の方が計算値よりも常に、約2倍ほど大きい分子量を示すことがわかった。分子量の予想値と測定値の比は、開始剤 2-MeBuLi の THF 中、 -78°C での開始効率 f を与える。図 2-3 に、開始効率 f を、 $[M]_0 / [I]$ に対してプロットしてある。この図より、前頁に示した実験条件では、 f の値は、約 0.5 で一定であると結論される。図 2-3 では、重合途中での停止により、重合率 α が色々変えてあるので、重合中、開始効率 f が一定であるという実験結果は、次に示すような得られたポリマーの狭い分子量分布とあわせて、TBC の 2-MeBuLi、THF、 -78°C でのアニオン重合は、リビング的に進行していることがわかる。

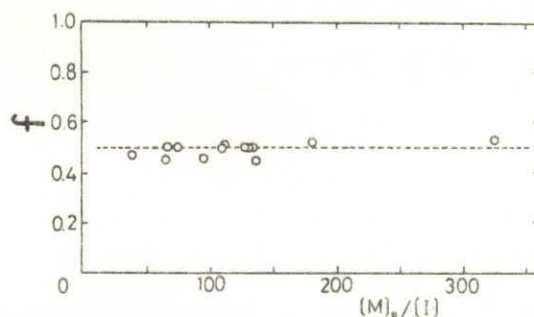


図 2-3. THF 中、2-MeBuLi の開始効率
記号は本文参照のこと

(2) ポリマーのコンフィギュレーション

色々な物性から、2-MeBuLi、THF、 -78°C の重合より得られたポリマー I は、 PrMgBr 、トルエン、 -78°C で重合したポリマー IV とは異なった立体規則性を持つことがわかった。図 2-4 は、ポリマー I と IV の X 線回折パターンである。

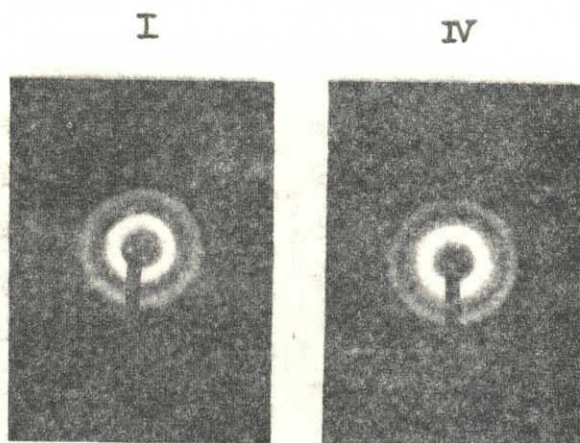


図 2-4. X 線回折パターン。
ポリマー I の面間隔; 2.6, 4.5, 9.6 Å
ポリマー IV の面間隔; 2.9, 4.8, 6.4, 11.0 Å

図2-4の両者の写真のリングの半径より、面間隔 d spacing が求まる。その値は、図2-4の脚注に記されているように異なっており、ポリマー-IとIVとは異なる結晶構造であることを示唆している。その他のポリマー、すなわち、2-MeBuLi, トルエン, -50°C で重合して得られたポリマー-IIと、室温でのバルク重合からのポリマー-IIIは、ポリマー-Iとほとんど同じX線回折パターンであった。

図2-5には、ポリマー-Iの典型的なDSCパターンを示す。ポリマー-II, III, IVもほとんど同じDSCパターンである。この図より、結晶の融点は 250°C 近くであり、約 320°C でポリマーの分解が始ることがわかる。しかし、ガラス転移温度は、明瞭には観察できなかった。

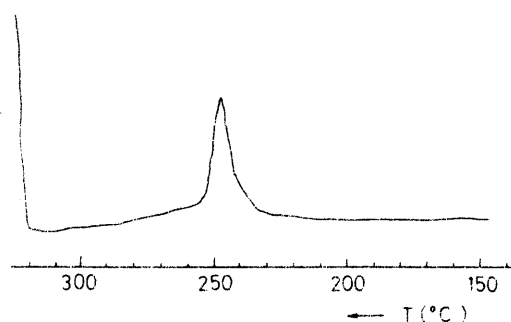


図2-5. ポリマー-IのDSCパターン。
チャートスピード, $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

ポリマー-IVだけは適当な溶媒を見出せなかったため、ポリマー-I, II, IIIのNMRを測定した。しかし、これらのポリマーのNMRスペクトルには、実質的な差異は認められなかった。

図2-6は、ポリマー-Iの重クロロフォルム溶液、 50°C での 220MHz NMRスペクトルである。 α と β のメチンプロトンは互いに重なって $\tau=7.0\sim 7.7$ に渡る幅広いピークとなっている。tert-ブチルエステルは $\tau=8.4$ に、

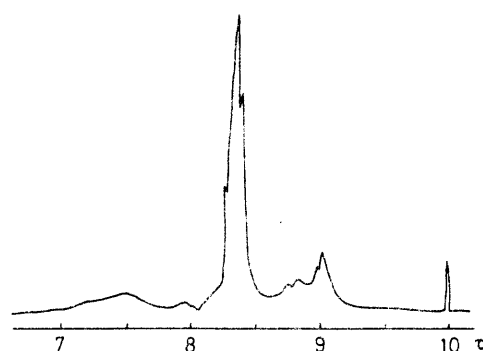


図2-6. ポリマー-Iの 220MHz NMRスペクトル
 5% 重クロロフォルム溶液, テトラメチルシランを内部標準とした。

β -メチルは $\tau=9.0$ にそれぞれ

プロトンのシグナルがある。これらのピークの面積比は、その化学構造から予想されるように 2:9:3 に等しい。しかしながら、このポリマーのコンフィギュレーションを決めるには、この NMR スペクトルの分解能は、じゅうぶん高くはなかった。

次に、図 2-7 には、赤外吸収スペクトルの結果を示す。ポリマー I と II, III は 同じスペクトルを示したが、ポリマー IV だけは、他のポリマーと、波数 700 ~ 1300 cm^{-1} の領域で異った吸収が認められた。

これらのポリマーの物性の明瞭な相違は、色々な溶媒への溶解性に、顕著に現われる。典型的な例として、ポリマーのトルエンに対する溶解性を表 2-1 に示してある。

以上より、ポリマー I とポリマー IV との物性上の違いは、X線回折パターン、赤外吸収スペクトルおよび、色々な溶媒への溶解性などに認められたが、これらの事実から、ポリマー I がポリマー II と III と同じコンフィギュレーションであり、ポリマー IV とは異なったコンフィギュレーションであることを結論づけるのに十分であると考えられる。

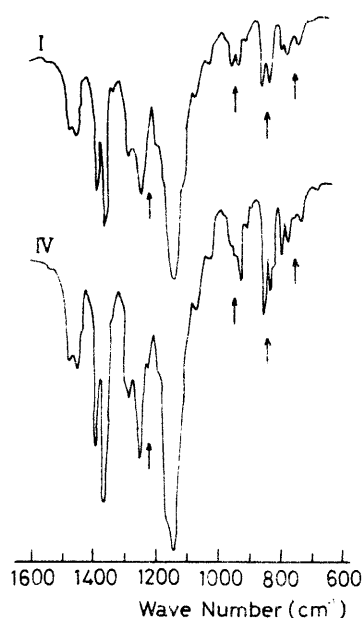


図 2-7. ポリマー I と IV の赤外吸収スペクトル。矢印の部分に、スペクトルの違いが認められる。

(3) ポリマーの分子量分布と“かたさ”

2-MeBuLi を開始剤とし、THF中、 -78°C で重合したポリマー-Iの溶液性状は、今後の研究を進める上で興味深いものがある。ポリマー-Iのシクロヘキサン中、 35°C での沈降パターンの一例を図2-8に示す。そのピークは鋭く、このポリマーの分子量分布は狭いと推定できるが、残念ながら、沈降係数と分子量との間の関係はわかっていないので、沈降パターンより、このポリマーの分子量分布を計算することはできない。さらに、上の推定は、重量平均 (M_w) と数平均 (M_n) の分子量の比から確認できる。光散乱のZimmプロットを図2-9に、浸透圧の測定結果を図2-10に示す。両図より

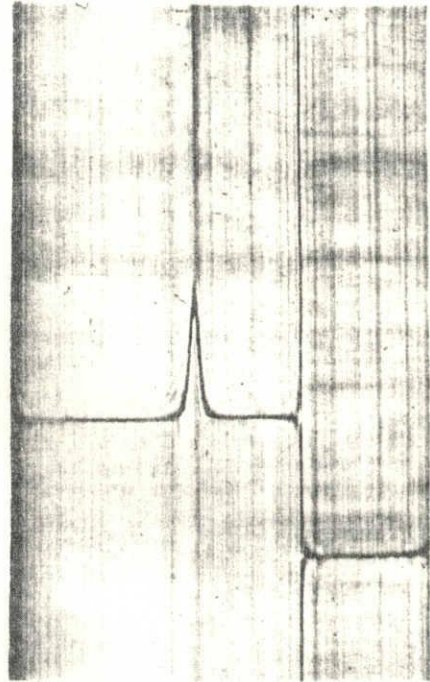


図2-8. ポリマー-I ($M_n = 3.0 \times 10^5$) の沈降パターン, 0.5% シクロヘキサン溶液, 35°C

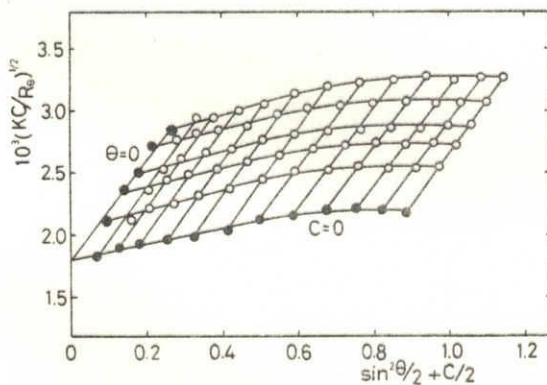


図2-9. ポリマー-Iの変形Zimmプロット。THF, 25°C 。C; ポリマー濃度 (g/dl)。 R_{90} ; 角度 θ の Rayleigh 散乱比。K; 光学的定数

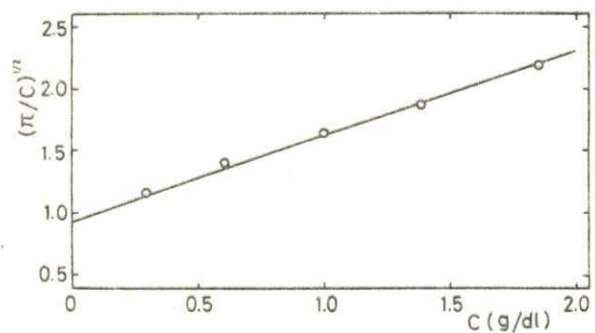


図2-10. ポリマー-Iの還元浸透圧対ポリマー濃度の平方根プロット (図3-9と同試料)。 π ; 浸透圧 (g/cm²)。C; ポリマー濃度 (g/dl)

得られた結果は次の通りである。

$$M_w = 3.06 \times 10^5$$

$$M_n = 3.02 \times 10^5$$

$$M_w/M_n = 1.01$$

図2-11は、 $[\eta]$ 対 M_n の両対数プロットである。 $[\eta]$ の
おり速度依存性は無視できた。図2-11の傾きは、通常、
柔軟なポリマー鎖に対しては、次式の指数 a を与える。

$$[\eta] = K M_n^a$$

こゝで、 K は、一般に定数
である。図2-11では、 a の
値は一定ではなく、分子量
に依存していることがわかる。
特に、 10^5 より小さな分子量
の範囲では、その曲線は
直線で近似でき、 a の値
は、約 0.96 となる。したがって
低分子量の PTBC は、かなり
剛直な骨格を有していると
結論される。

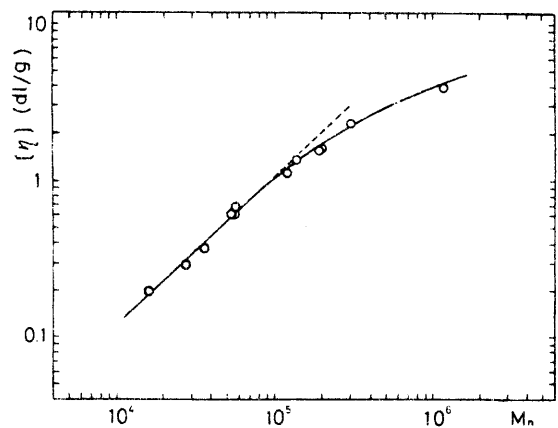


図2-11. ポリマー-I のトルエン、25℃
での極限粘度数対数平均
分子量

§ 2-5 考察

TBCのような α, β -置換モノマーの重合では、置換基の立体障害の効果は特に重要である。⁴² 事実、 α, β -置換モノマーのラジカル重合はうまく進行せず、³⁵ α, β -置換モノマーのアニオン重合も、限られた数のモノマーに対してのみ報告されているだけである。これは、ラジカル重合での立体障害の効果は、アニオン重合よりも、直接的で、強く、成長反応に影響を与えているためと考えられる。すなわち、ラジカル重合では、成長鎖末端の状態は、ほとんど“裸”であるのに対し、アニオン重合では、成長鎖末端、対イオン、モノマーの配位状態が、この立体障害の効果を弱めているためであろう。さらに、 α, β -不飽和カルボン酸エステルの重合では、前に述べたように、常に、水素引き抜き反応や、カルボニル基への付加反応などの副反応が起る。立体障害の見地からは、クロトン酸の分岐アルキルエステルの重合の方が不利であると考えられるにもかかわらず、クロトン酸のメチルあるいはエチルエステルは、アルキリチウムでは重合できないが、クロトン酸のtert-ブチルやイソプロピルエステルは、既に述べたように、種々のアルキリチウムで容易に重合できるのである。これは、カルボニル基に付いている、かさ高い分岐アルキルエステル基が、開始剤や成長鎖末端のカルボニル基への攻撃を防いで、高分子量のポリマーを生成するためである。

TBCのTHF中、 -78°C でのアニオン重合において、2-MeBuLiの開始効率 f が、ほとんど0.5に等しいということは、約半分の量の開始剤が、重合開始段階あるいは成長反応の比較的初期の段階で、上記のような副反応によって消費されていることを示唆している。アクリル酸エステル

あるいは、メタクリル酸エステルのアニオン重合については、その開始反応の段階での副反応は、Tsurutaらによって^{43,44}詳細に研究されている。TBCにおいても、予備的な実験を行なったところ、開始剤 2-MeBuLi の量が過剰の場合 ($[M]_0/[I] = 10$) のアニオン重合では、水又は、CO₂ で停止させた後の、重合溶液のガスクロマトグラフィでの分析から、イソペンタンが検出された。しかし、tert-ブチルアルコールは検出できなかった。ここで、イソペンタンは、2-MeBuLi の水素引き抜き反応による生成物であり、tert-ブチルアルコールは、カルボニル付加による生成物である。この事実は、開始剤 2-MeBuLi は、確かに、モノマーから水素を引き抜いてはいるが、カルボニル付加はしていないことを示している。これは、アクリル酸メチルの THF 中での重合において開始剤 n-BuLi が開始段階で引き起す副反応の様式に非常に類似している。^{43,44}しかし、いったん、成長反応がある程度まで進行すれば、TBC の重合は、リビング状態で進行することが出来る。これは、開始効率 f が、重合中一定であり、得られたポリマーの分子量が単分散であるという事実から明らかである。しかし、厳密に言えば、本実験の開始効率が、鶴田らの実験結果と同じ原因によってのみ起っているかどうかは不明である。残念ながら、開始剤濃度 $[I]$ は、余りにも低過ぎるので、本実験では、副成物イソペンタンの定量的な測定を行なうことはできなかった。

TBC の重合で、2-MeBuLi を用いてトルエン中で行なった場合と THF 中で行なった場合の結果に、いくつかの相違が認められる。トルエン中では 2-MeBuLi は会合状態あるいは僅かな解離状態にあるのに対し、THF 中では溶媒和されているものも、大きく解離していることが期待

される。したがって、同じ開始剤濃度 $[I]$ ならば、トルエン中での有効開始剤濃度は、THF中よりも小さくなっているため、トルエン中では THF中より大きな分子量のポリマーが得られている可能性がある。トルエン中でのアニオン重合におけるゲル化は、ポリマー-IとIIとの間に、溶解性以外の他の物性には何らの違いが認められないため、両者の違いは、立体規則性ではなく、PTBCの“かたさ”(stiffness)に加えて、この高分子量が、その原因と考えられる。

これに対し、X線回折パターン、赤外吸収スペクトル、溶解性から、ポリマー-I, II, IIIは同じコンフィギュレーションであり、ポリマー-IVは、他のものとは異ったコンフィギュレーションであると結論される。この溶解性は、単に立体規則性だけではなく、上に述べたように分子量にも依存する。しかし、試料IVの分子量だけが異常に大きいとは、開始剤の量とモノマーの量から推定して、考えられない。したがって、ポリマー-IVの溶解性が小さいのは、ポリマー-IIの場合とは異なり、高度な立体規則性に起因していると結論してもよいと考えられる。

ポリマー-PTBCは、粘度式(2-1)の指数 a が、分子量 10^5 以下の範囲で、ほぼ1に近いことから半屈曲性鎖(semiflexible chain)であると考えられる。この指数 a の値は、典型的な“かたい鎖”(stiff chain)であるポリ(n -ブチレイソシアート)⁴⁵の値よりは小さいが、セルロース誘導体⁴⁶の値と、ほぼ同じ程度の値である。PTBCの鎖の半屈曲性は、 β 位にメチル基が、 α 位に *tert*-ブチルエステル基が存在するため、両者の立体障害の効果により、主鎖のC-C結合のまわりの内部回転が大巾に制限され、鎖全体が一方向に強く伸張させられて

いることに起因している。このPTBCの試料は、半屈曲性鎖で、かつ、単分散である最初のポリマーである。

第3章 クロトン酸 *tert*-ブチルのアニオン重合の 動カ学

§3-1 要旨

TBC の THF 中でのアニオン重合を dilatometer (dilatometer) 法により、動カ学的に調べた。その結果、 -30°C より低温では、重合の成長反応は副反応なしに、重合率 90% 以上まで 1 次式に従い、リビング機構で進行することが判明した。得られた見かけの成長反応速度定数 k_p は、開始剤の対イオンとして、同じ Li^+ を用いれば、開始剤の種類に依らず、ほぼ同じ値を示した。しかし、開始効率 f は、開始段階で起る副反応のため、常に 1 より小さく、又、開始剤の種類によって大きく異なった。さらに、MMA のアニオン重合と同じように、イオン対 (ion pair) の方がフリーイオン (free ion) よりも、成長反応速度に大きな寄与をしていることがわかった。イオン対の成長反応速度定数は、 α と β の置換基間の立体障害効果のため、MMA よりもはるかに小さい値であった。

§ 3-2 序

α, β -不飽和カルボン酸エステルの中で、特に、MMAの極性溶媒中のアニオン重合の機構は、開始反応、成長反応とも詳しく調べられている。^{43,44,47-51} 適当な条件下でのMMAのアニオン重合は、単分散のポリ(メタクリル酸メチル)(PMMA)を与えるけれども、用いた開始剤の一部は、水素引き抜き反応とか、カルボニル基への付加などの副反応のため、常に不活性化されることが認められている。^{43,44,49} この重合中の副反応の問題は、単に重合機構の研究にとつて興味深いだけでなく、それらの試料を用いて物性の研究をするような場合にも、別の意味で重要である。前に述べたように、たとえ僅かな副反応が重合の成長反応の間に起つても、得られた試料は単分散とはならないからである。MMAのアニオン重合では、Mitaら⁴⁹あるいはLöhrら^{50,51}による動力学的研究から、カルボニル付加などの副反応は、開始段階でのみ起り、比較的低温では、成長反応は実質的に副反応なく進行し、狭い分子量分布を有するポリマーを生成することが確かめられている。

前章では、MMAとは別の α, β -不飽和カルボン酸エステルであるクロトン酸tert-ブチル(TBC)も、2-MeBuLiを開始剤とし、THF溶媒中、 -78°C で重合すれば、リビング的に重合は進行し、単分散でかつ半屈曲性のポリマーが得られた。しかし、TBCの場合も、やはり、開始剤の一部の不活性化が起っていることが見出されている。すなわち、次式(3-1)で定義される開始効率 f は、1より小さく

しかも、モノマーを非常に注意深く精製さえすれば、モノマー濃度、開始剤濃度、重合率に依らず、ほとんど一定(0.5)であることがわかった。(図2-3)

$$f = [LE] / [I] \quad (3-1)$$

ここで、 $[LE]$ は、リビング末端濃度であり、 $[I]$ は、加えた開始剤の濃度である。このようにして得られたポリマー PTBCは、分子量分布が狭いので、ポリマーの物性に及ぼすポリマー鎖の“かたさ”の影響を調べるための重要なモデルポリマーと考えられる。したがって、前章において、成長反応中、一定の f 値を保つことから推定したように、開始剤の不活性化は、開始段階でのみ起り、成長反応中は起っていないことを確かめることは重要である。

又、既に述べたように、 α, β -不飽和カルボン酸エステルのアニオン重合の動化学的研究は、現在まで、MMAの場合にのみ限られている。⁴⁷⁻⁵¹ Alfreyらは⁵²ラジカル重合において、 β 位の置換基は、成長反応速度を低下させると指摘しているが、アニオン重合では、 β 置換基が成長反応速度に、どのような影響を及ぼすかについての報告は、ほとんどない。したがって、MMAの場合と比較検討しながら、TBCのアニオン重合の動化学を詳しく調べることは、意義があると考えられる。その結果、 β 位の置換基は、立体障害のため、成長反応速度を著しく低下させることが明らかとなった。

§ 3-3 実験

(1) モノマー, 溶媒, 開始剤

モノマー TBC は, 前章の方法で合成し, 高度に精製して用いた。

溶媒 THF も, 前章に述べた方法により精製した。

本章で, ティラトメーター測定に使用した開始剤の対イオンは全て Li^+ で, 2-MeBuLi, n-BuLi, 9-フルオレニルリチウム (FLi), ジエチルアミノリチウム (DEALi) を開始剤として用いた。2-MeBuLi, n-BuLi は, n-ヘキサン溶液として前に述べた方法で調製した。FLi は THF 中でフルオレンと金属リチウムを反応させて調製した。DEALi は, 上の n-BuLi 溶液とジエチルアミンとの反応によりつくり, その化学組成は, 酸滴定によって確認した。これらの開始剤濃度は, 前章で述べたような酸滴定によって決定した。必要量の開始剤溶液は, ガラス製のスターラーチップと共に, 真空中で, 薄いガラスのカプセル中に封入した。

(2) ティラトメーター測定

重合速度の測定には, 毛細管流下法, 分光学的な方法, ティラトメーター測定法など, 色々な方法があるが, こゝでは, 真空中の重合速度を, 重合溶液の攪拌下で容易に観察できるため, ティラトメーター法を選んだ。

本研究で用いたティラトメーターは, 次ページの図3-1に示すような装置である。一定量の開始剤溶液とガラスのマグネチックスターラーチップ B を中に封入した薄いガラスのカプセル A を, C よりティラトメーターの容器 D (内容積 約 20~40 ml) に入れ, 入口 C を溶封

する。この装置を 10^{-6} mmHg まで脱気し、焼き切った後装置全体の内部を、E の α -メチルstyrレンテトラマーのカリウム塩の THF 溶液で洗い、洗浄後、容器 F へ洗浄液を集め、溶封して切り離す。次に、G の TBC モノマー溶液を、直径約 1.5~2.0 mm の毛細管 H を通じ容器 D に移す。(なお、この毛細管の径の均一性は、予め、水銀によって検定した。) ティラトメーターの部分のみを、I の位置で溶封して切り離し、所定の温度にまで冷却する。溶液のメニスカスの高さは、余分な溶液をポケット J に移して調節する。マグネチックスターラーを回転させることにより、開始剤カプセルを割り、重合は、瞬間的に開始させることができる。

重合は、一定に保った二重恒温槽中で行なった。温度の揺らぎは、測定するティラトメーターとほぼ同じ内容積を有し、それよりさらに細い毛細管(直径約 1 mm)のモニター用ティラトメーター(中には、溶媒 THF だけ封入してある)のメニスカスの動きを見守ってチェックした。この THF 温度計の感度は 0.01°C である。ティラトメーターのメニスカスの高さの測定値に、この温度の揺らぎの補正を行なったが、その補正は、ほとんどの場合には無視できる大きさであった。

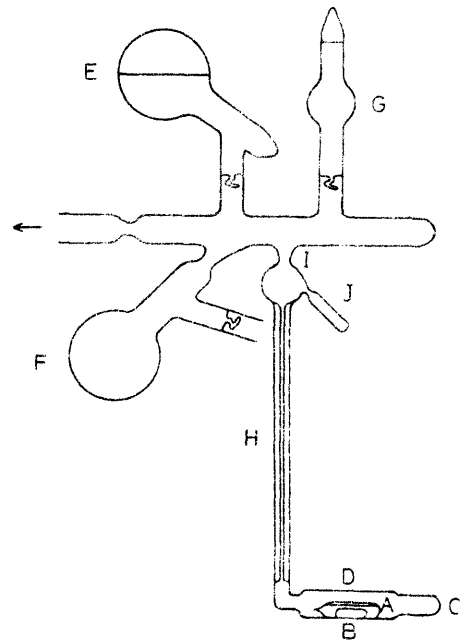


図3-1. ティラトメーター
記号は本文参照のこと。

重合率100%のメニスカスの高さの変化は、毛細管径、モノマー量、温度などに依るが、本研究の条件内では、約10~50cmで、それに対応する容積変化は約2,3%の程度である。メニスカスが平衡値に達した後、ダイヤトメーターを液体窒素に浸して、重合溶液を収縮させ、ダイヤトメーターを開けて、粘性のある重合溶液をメタノールに注いだ。沈殿したポリマーを集めて、新しいメタノールで洗い、真空乾そうした。

図3-2に、ダイヤトメーターのメニスカスの高さ h が、時間 t と共にどのように変化するかの一例を示す。ダイヤトメーターでは、毛細管径が均一であれば、 h と $t=0$ の高さ、 h_0 、の差が重合率 x に比例する。重合率100%のメニスカスの高さを h_1 で表わせれば、時間 t における重合率 x は次式で与えられる。

$$x = (h_0 - h) / (h_0 - h_1) \quad (3-2)$$

本研究で用いた
図3-1のような
ダイヤトメーターでは
開始剤のカプセルが
割れた瞬間、混合
や重合などの熱により、
メニスカスの高さが
急激に変わるため
 h_0 の値は、直接には
測定できない。しかし、
TBCのTHF中での
重合では、じゅうぶんな

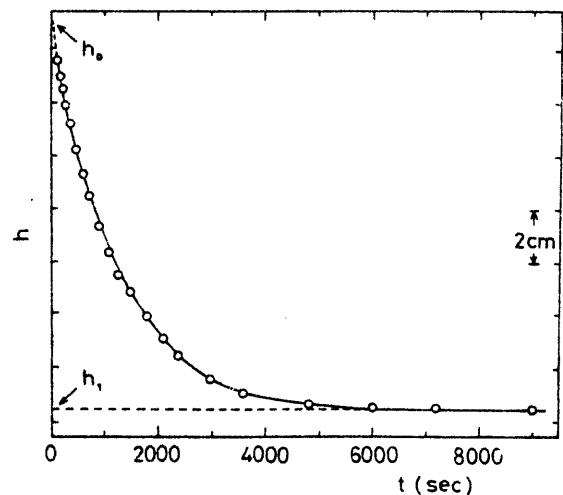


図3-2. メニスカスの高さの時間変化の一例. 表3-1の実験番号5

時間さえかければ、最終的な重合率は、全て、実験誤差内で 100% に達するため、 η_1 は厳密に決定できる。(3-2)式より、

$$1-x = (\eta - \eta_1) / (\eta_0 - \eta_1) \quad (3-3)$$

となり、 $(1-x)$ に比例する $(\eta - \eta_1)$ の値は、実験的に決定できることになる。

1) ビング重合に対しては、開始反応速度は成長反応速度に較べて著しく速いので、一次式の関係が適用できる。すなわち、

$$-d[M]/dt = k_p [LE][M] \quad (3-4)$$

ここで $[M]$ は時間 t でのモノマー濃度で、 k_p は成長反応速度定数である。もし $[LE]$ が重合中一定であれば、(3-4)式を積分して、次のように変形できる。

$$\log(1-x) = -(k_p/2.303)[LE]t \quad (3-5)$$

(3-3)式を(3-5)式に代入すれば

$$\log(\eta - \eta_1) = -(k_p/2.303)[LE]t + \log(\eta_0 - \eta_1) \quad (3-6)$$

したがって、 $[LE]$ の値がわかれば、 $\log(\eta - \eta_1)$ 対 t のプロットから k_p と η_0 の両方の値が求まる。

1) ビング末端の濃度 $[LE]$ は、前章で述べたように、ポリマーの収量と分子量から算出した。分子量は、大部分、浸透圧の測定により決定したが、一部は前章で決定した次の粘度式を用いて決定した。

$$[\eta] = 1.74 \times 10^{-5} M_n^{0.96} \quad (10^4 < M_n < 10^5) \quad (3-7)$$

こゝで、 $[\eta]$ はトルエン中 25°C での PTBC の極限粘度数であり、 M_n は数平均分子量である。 $[\eta]$ から $[LE]$ を算出するために生ずる誤差は無視できる。(3-7)式は、本章の実験と同じ実験条件下で重合した一連のポリマーを用いて決定したものである。開始効率 f は (3-1) 式に従って、 $[LE]$ と用いた開始剤濃度 $[I]$ の比から計算した。

§ 3-4 結果

先づ 2-MeBuLi を開始剤とし、溶媒 THF 中で、温度を色々変えて、TBC の重合を行なった。図 3-3 は、(3-6) 式にしたがって行なった一次プロットの例を示す。 -30°C 以下では、 $\log(h-h_1)$ と t との間には、図の白丸 \circ で示されるように、一次式の関係が 90% 以上の重合率まで成り立つが、 -30°C より高い温度では (表 3-1 の実験番号 9 と 10) 図 3-3 の黒丸 \bullet に見られるように、一次式は、低重合率までしか成り立たない。

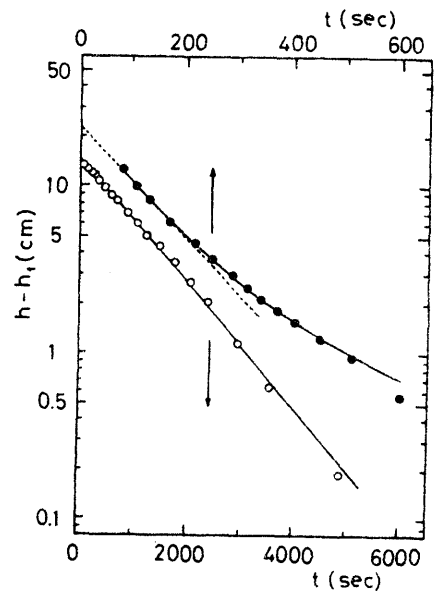


図 3-3. 一次プロットの例。
 \circ ; 図 3-2 と同じ、実験番号 5
 \bullet ; 表 3-1 の実験番号 9

このような場合には、初期勾配より k_p の値を求めた。以上のようにして求めた k_p の値を、実験条件と共に表 3-1 に示す。こゝで、一次式の成立・不成立にかかわらず、全ての実験で、重合率は 100% に達したことは注目すべき事実である。

次に、 -75°C で、2-MeBuLi の濃度を 2, 3 変えて行なった TBC の重合の結果から求めた k_p の値も、同じ表 3-1 に示してある。(実験番号 2~4) この表より、この実験条件の範囲内では、 k_p の値は [LE] にあまり依存しないことがわかる。

表 3-1. 2-MeBuLi を開始剤とし、THF 中の TBC のアニオン重合

| Expt no. | Temp, $^\circ\text{C}$ | $[M]_0^a$, mol l. ⁻¹ | $[I]$, mol l. ⁻¹ | $[LE]$, mol l. ⁻¹ | f | k_p , l. mol ⁻¹ sec ⁻¹ |
|----------|------------------------|----------------------------------|------------------------------|-------------------------------|-------------------|--|
| 1 | -78 | | | | 0.50 ^b | |
| 2 | -75 | 6.1×10^{-1} | 2.9×10^{-3} | 1.2×10^{-3} | 0.42 | 0.14 |
| 3 | -75 | 6.2×10^{-1} | 5.3×10^{-3} | 2.4×10^{-3} | 0.45 | 0.13 |
| 4 | -75 | 6.1×10^{-1} | 6.6×10^{-3} | 2.5×10^{-3c} | 0.38 | 0.13 |
| 5 | -66 | 6.2×10^{-1} | 3.7×10^{-3} | 1.3×10^{-3} | 0.35 | 0.45 |
| 6 | -60 | 6.0×10^{-1} | 3.0×10^{-3} | 1.2×10^{-3c} | 0.41 | 0.67 |
| 7 | -40 | 6.2×10^{-1} | 2.9×10^{-3} | 0.99×10^{-3c} | 0.34 | 3.5 |
| 8 | -30 | 6.4×10^{-1} | 3.7×10^{-3} | 1.2×10^{-3} | 0.32 | 6.0 |
| 9 | 0 | 6.1×10^{-1} | 3.3×10^{-3} | 1.1×10^{-3} | 0.33 | 7.0 ^d |
| 10 | 13 | 6.4×10^{-1} | 3.7×10^{-3} | 1.1×10^{-3} | 0.30 | 15 ^d |

a; 初期モノマー濃度

b; 前章の実験結果の平均値 (図 2-3)

c; [I] より求めた値。他は、浸透圧測定より求めた値。

d; 初期勾配より求めた値

表 3-2. THF 中、 -40°C での TBC のアニオン重合

| Expt no. | Initiator | $[M]_0$, mol l. ⁻¹ | $[I]$, mol l. ⁻¹ | $[LE]$, mol l. ⁻¹ | f | k_p , l. mol ⁻¹ sec ⁻¹ |
|----------|----------------|--------------------------------|------------------------------|-------------------------------|------|--|
| 7 | 2-MeBuLi | 6.2×10^{-1} | 2.9×10^{-3} | 0.99×10^{-3a} | 0.34 | 3.5 |
| 11 | <i>n</i> -BuLi | 4.4×10^{-1} | 4.4×10^{-3} | 1.2×10^{-3a} | 0.27 | 3.4 |
| 12 | FiLi | 4.6×10^{-1} | 3.2×10^{-3} | 1.2×10^{-3} | 0.38 | 2.7 |
| 13 | DEALi | 4.7×10^{-1} | 2.5×10^{-3} | 1.8×10^{-3} | 0.72 | 3.8 |

a; [I] より求めた値。他は、浸透圧測定より求めた値。

最後に、色々な種類のアルキルリチウムを用いて、重合速度に及ぼす開始剤の種類の影響を調べた。 $\log(k - k_1)$ 対 t の一次式は、これらの場合にも、よく成り立った。得られた k_p と f の値は、表 3-2 に、まとめてある。この表より、開始剤の種類を変えても、得られた速度定数 k_p は、ほとんど同じ値であった。

これらのテトラメターの測定結果より、 -30°C 以下の温度では、TBC の $\text{A}=\text{O}$ 重合は一次式に従って進行し、成長反応の間では、副反応は起っていないと考えられる。したがって、THF 中での TBC の $\text{A}=\text{O}$ 重合は、温度が低ければリビング的に進行すると結論される。これは、前章での結論と一致した結果である。しかし、 -30°C より高い温度では、 $\log(k - k_1)$ 対 t のプロットは直線にならないことから、このような温度になると、成長反応中に、何らかの副反応が起っている可能性がある。この事実は、MMA の $\text{A}=\text{O}$ 重合の結果に類似しているが、MMA の方は重合率が 100% には達しないのに対し、TBC の重合では、100% 重合率にまで達している点に違いがある。

開始効率 f は、表 3-2 に見られるように、常に 1 より小さく、又、開始剤の種類によって異なっている。すなわち、DEALi を開始剤として用いた場合には、(実験番号 13) 他のアルキルリチウムと較べて、 k_p の値は、ほとんど同じ大きさであるのに、 f の値は著しく大きい。さらに、表 3-1 より、開始効率 f の値は、同一温度では、ほぼ同じ値であるが、温度の上昇と共に、減少することがわかる。したがって、1 より小さい f の値は、開始段階での何らかの副反応に起因すると結論する。

§3-5 考察

一般に、リビング的アニオン重合では、2つのリビング末端種、すなわち、イオン対 (ion pair) とフリーイオン (free ion) の存在が知られている。Szwarcら⁵³ および Schulzら⁵⁴ によれば、イオン対に較べて、フリーイオンがはるかに少ないような場合には、見かけの重合成長反応速度定数 k_p は、次式のように2つの部分に分割できる。

$$k_p = k_{(\pm)} + k_{(-)} K_D^{1/2} / [LE]^{1/2} \quad (3-8)$$

ここで $k_{(\pm)}$ はイオン対の速度定数、 $k_{(-)}$ はフリーイオンの速度定数、 K_D はイオン対のフリーイオンへの解離定数をあらわす。表3-1より、TBCの開始剤 2-MeBuLi, THF中、 -75°C の重合結果(実験番号1~3)の k_p 対 $[LE]^{1/2}$ を行なえば

$$k_{(\pm)} = 0.1 \quad \text{l. mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$$

$$k_{(-)} K_D^{1/2} = 1 \times 10^{-3} \quad \text{l}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2} \text{ sec}^{-1}$$

となる。したがって、TBCのP=オン重合では、MMAの場合と同じく、⁴⁷⁻⁵¹ フリーイオンよりもイオン対の寄与がはるかに大きいと結論できる。この -75°C での $\text{PTBC}^- \text{Li}^+$ の $k_{(\pm)}$ の値は、

$$\text{PMMA}^- \text{Na}^+ \text{ の } k_{(\pm)} ; 60 \text{ }^{49} (-75^\circ\text{C}) \text{ あるいは } 100 \text{ }^{50,51} (-78^\circ\text{C})$$

$$\text{l. mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$$

$$\text{PMMA}^- \text{Cs}^+ \text{ の } k_{(\pm)} ; 80 \text{ }^{50,51} (-78^\circ\text{C}) \text{ l. mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$$

と較べて、はるかに小さいことがわかる。

さらに、図3-4は、 k_p の Arrhenius プロットであり、その傾きより、約7 kcal/molの目かけの活性化エンタルピーが得られる。この値は、ほぼ、PMMA⁻Na⁺や、PMMA⁻Cs⁺とほぼ同じ程度の大きさである。⁴⁹⁻⁵¹TBCの成長反応においては、大きな立体障害効果が存在するような遷移状態を通るため、活性化エンタルピーは、MMAに較べて著しく小さくなり、そのためTBCの k_p の値が小さくなっていると考えられる。したがって、MMAとTBCのアニオン重合速度の違いは、すでに、Alfreyら⁵²がラジカル重合について指摘したと同じように、主として、 α 位のメチル基と β 位のメチル基の立体障害効果の差に基づくものであると結論される。 β 位の置換基が、重合の成長速度を著しく抑制することは驚くべきことである。

最後に、TBCのアニオン重合では、 -30°C 以下の温度において、副反応は、開始段階でのみ起り、成長反応中には起らないという事実は、少し奇妙な感じを受けるが、Tsunata⁵

および Mita⁵⁵の指摘のように、それぞれの段階での活性中心の電子的な状態が全く異なっていることから理解できるのではなからうか。すなわち、次ページに示すように、

開始剤 2-MeBuLiは、局在化された電荷を有するカルバニオン(carbanion)であるのに対し、成長反応

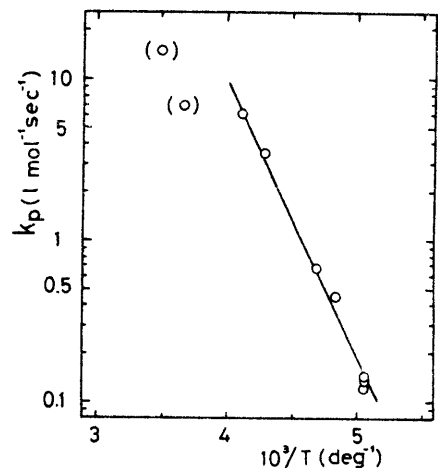
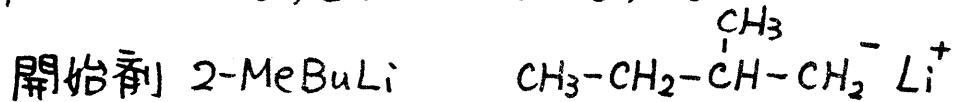
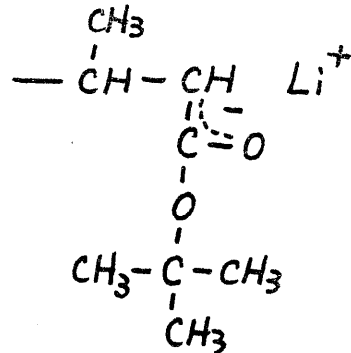


図3-4, TBCのアニオン重合の k_p の Arrhenius プロット (開始剤 2-MeBuLi, 溶媒 THF)

のリビング末端は、電荷が非局在化されたエノラート型のアニオンになっているからである。



リビング末端



又、前章で指摘したように、TBCのアニオン重合の副成物としてイソペンタンは検出されたが、tert-ブチルアルコールは認められなかったことから、開始段階での副反応は、恐らく水素引き抜き反応（多分、 α 位の水素か β 位のメチル基の水素）が中心であろうと推定される。これは、Tsurutaらが^{43,44}アクリル酸メチルとn-BuLiの反応の研究で報告している結果と一致している。

第4章 アクリル酸 *tert*-ブチルのアニオン重合

§4-1 要旨

狭い分子量分布の弱電解質ポリマーのモデル試料としてポリアクリル酸(PAA)を合成するための実験条件を決定するために、アクリル酸 *tert*-ブチル(TBA)のアニオン重合と、得られたポリ(アクリル酸 *tert*-ブチル)(PTBA)の加水分解について詳細に検討した。

モノマーを注意深く精製すれば、TBAモノマーは、 $n\text{-BuLi}$ を開始剤とし、THF溶媒中、 -78°C でアニオン重合する。開始効率 f は常に1より小さく、副反応が開始段階で起っているけれども、重合の成長反応速度は一次式に従うことから、重合は“リビング”機構で進行すると考えられる。重合速度が著しく速いため適当な条件を選定することが必要ではあるが、比較的分子量分布の狭いポリマーを得ることができた。さらに、得られたPTBAポリマーは、鎖の切断を受けることなく、穏和な条件下で、臭化水素酸触媒により加水分解され、PAAに完全に転化することが可能であった。

§4-2 序

非電解質ポリマー (nonionic polymer) の物性の研究と同じく、高分子電解質 (polyelectrolyte) の研究においても、特に分子量に依存する物性の研究では、単分散の高分子電解質の試料を用いることが不可欠になりつつある。⁷ 例えば、次式で定義されるように、ポリマーの極限粘度数 $[\eta]$ と慣性半径 (radius of gyration) $\langle s^2 \rangle^{1/2}$ とを関係づける Flory 定数 α は、高分子電解質の場合、一定ではなく、膨脹係数 (expansion factor) によって大きく変化する。⁵⁶

$$[\eta] = \alpha \frac{6^{3/2} \langle s^2 \rangle^{3/2}}{M} \quad (4-1)$$

ここで、 M はポリマーの分子量である。したがって、ポリイオン (polyion) の排除体積効果を調べるためには、慣性半径を、粘度測定からではなく、光散乱の測定により、直接決定しなければならない。しかし、光散乱からは、 Z -平均の慣性半径が得られるので、ポリイオンの拡がりについての信頼できるデータを得るためには、分子量分布の狭い試料が必要となってくる。10年ほど前、非電解質ポリマーの拡りの研究も、単分散のポリスチレンを用いることにより著しく進歩した。³ すでに述べたように、Carroll と Eisenberg は、⁸ 狭い分子量分布の強電解質ポリマーポリ(スチレンスルホン酸)の合成に成功したが、ポリイオンの電荷密度を変えるためには、ポリアクリル酸 PAA のような単分散の弱電解質ポリマーが必要である。⁹ そのためには、アクリル酸エステルモノマーを、リビング的アニオン重合して、単分散のポリ(アクリル酸エステル)を合成し、それを適当な条件下で加水分解して、初めて単分散の

PAAが合成される。

すでに何度も述べたように、アクリル酸エステルのような α, β -不飽和カルボン酸エステルのアニオン重合では、色々な副反応の起る可能性があるため、その重合機構は、非常に複雑な様相を呈する。そこで、検討するアクリル酸エステルのアニオン重合の問題点をまとめると次の通りである。

- (1) カルボニル基は、開始剤やリビング末端などの攻撃を受けやすい。しかし、前の2章、3章のクロトン酸 *tert*-ブチル (TBC) のアニオン重合の結果から、*tert*-ブチル基のような、かさ高いエステル基を用いれば、カルボニル基を保護できそうである。
- (2) 水素引き抜き反応は、 α 位の水素と活性種との間で起る可能性がある。TBCの場合には、この反応は開始段階のみで起り、成長反応中は起らなかったが、アクリル酸エステルではどうなるか。
- (3) アクリル酸エステルのモノマーの精製は、他の α, β -不飽和カルボン酸エステルやスチレンなどに較べてはるかに困難である。
- (4) アクリル酸エステルは、メタクリル酸エステルや、クロトン酸エステルに較べて、 α 位、 β 位ともメチル置換基がなく、その立体障害や電子供与性 (electron donating) の影響を全く受けないので、そのアニオン重合速度は著しく速いことが予想される。

本章の目的は、アクリル酸 *tert*-ブチル (TBA) のアニオン重合を詳細に検討し、狭い分子量分布のポリマーを得るための重合条件及び方法を確立すると共に、ポリマー鎖の切断を起さずに、ホリ (アクリル酸 *tert*-ブチル) (PTBA) を加水分解して PAA に転化する方法を検討することである。

§ 4-3 実験

(1) アニオン重合

TBAモノマーは、TBCと同じ方法により、アクリル酸をイソブテンでエステル化して合成した。⁴⁰ 粗TBAモノマーは、水素化カルシウムで乾そう後、真空中で蒸留する。TBAは、さらにナトリウムミラーで処理して蒸留し、最終的には、TBCの場合と同じ方法で精製した。すなわち、図2-1の精製装置を用い、モノマー中の不純物を殺すためにトリチルナトリウムのジグライム溶液を、ドライアイス-アセトン浴中で冷却したモノマーに滴下して加え、モノマーが重合を開始したら、直ちに、受器を液体窒素で冷却して蒸留する。TBAモノマーは、重合速度が速いため、加熱しなかった。最終的なモノマーの収率は、50%以下であった。高度に精製したTBAモノマーは、冷凍庫中でも容易にラジカル重合してしまうため、この最終精製は、重合を行なう直前に行ない、THFで希釈した。

TBAのアニオン重合は、TBCの場合と同じ方法で、 $n\text{-BuLi}$ を開始剤とし、THF溶媒中、 -78°C で行なった。モノマー及びTHF中の不純物を重合開始時に、開始剤 $n\text{-BuLi}$ と反応させてしまうために、モノマーのTHF溶液を、 -78°C に冷却した $n\text{-BuLi}$ のTHF溶液に速やかに加えて重合を開始した。しかし、TBAのアニオン重合速度は、TBCに較べて著しく速いため、図2-2のTBCの重合装置に若干の改良を加えて、次ページの図4-1のような装置を用いた。すなわち、ガラスフィルターGを挿入し、シャワーノズルHを直径約0.5mmまで絞って、モノマー溶液と開始剤溶液

とを、できるだけ均一に混合できるようにした。さらに、見かけの重合速度を落とすため、モノマー濃度を、 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 以下に下げた。モノマー濃度が高いと、重合溶液の表面にポリマーのフィルムが形成される場合もある。重合方法のその他の詳細は、TBCの場合と同じである。なお、重合溶液中のモノマー濃度及び開始剤濃度が低いため、溶媒とモノマーとを、非常に注意深く精製することが不可欠となる。重合終了後、ポリ(アクリル酸セトブチル) (PTBA)は、メタノールと水の混合溶液中に沈みさせ、真空乾そうする。

THFの精製と $n\text{-BuLi}$ の調製は、第2章で述べた方法と同じようにして行なった。

TBAのアニオン重合がリビング機構で進むことを確かめるため、重合速度を、ディラトメーターにより測定した。ディラトメーターの装置は、図3-1のTBCの場合と同じである。開始剤溶液の入ったカプセルをマグネチックスターラーで割ることによって、開始剤とモノマーとを直ちに混合して重合を開始することができるので、TBAのアニオン重合のような速い重合速度のものでも、モノマー濃度、開始剤濃度、ディラトメーター

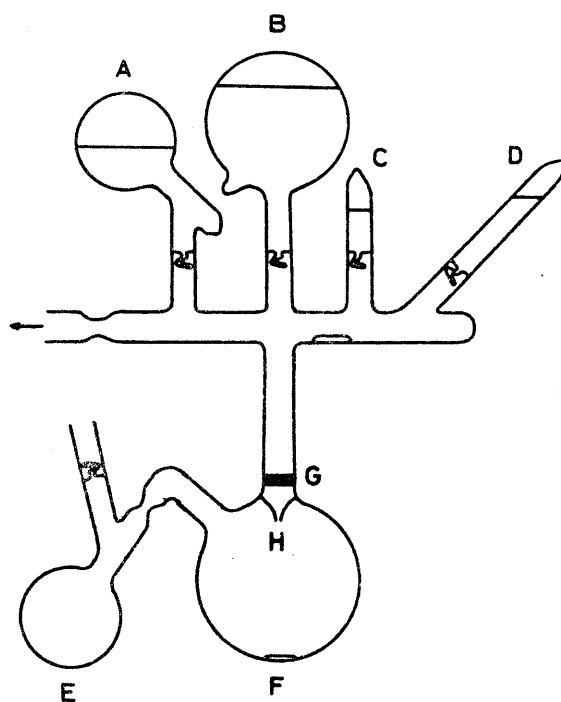


図4-1. TBAの重合装置。
記号は、本文参照のこと

の容積や毛細管の太さなどを適当に選べば、このディラトメーターで、じゅうぶん測定は可能である。TBAの π - π 重合でも、重合率は全て100%に達するので、TBCの場合と同様に、ディラトメーターの測定結果から、式(3-6)を用いて、見かけの成長速度定数 k_p を求めた。リビング末端濃度 $[LE]$ は、得られたポリマーの収量と数平均分子量から算出した。又、開始効率 f は、式(3-1)により求めた。

(2) PTBAの加水分解

以上のようにして得られたPTBAは、アセトンに溶解し約1%の濃度にして60℃に加熱する。ポリマーの沈殿を引き起さない程度の少量の濃臭化水素酸HBrをこのPTBA溶液に加える。このようにして、加水分解を開始した後、適当量の希薄HBr水溶液を徐々に反応混合溶液に加えてゆく。加水分解反応は、アルゴン雰囲気中、撪拌しながら、常に均一系で進める。数時間後、アセトンを蒸留して追い出し、水酸化ナトリウム水溶液を残ったポリマー溶液に加えて、溶液のpHを10以上にする。この過剰NaOHを含む粘度の高い水溶液をメタール中に注ぐと、ポリ(アクリル酸ナトリウム)のゲル状の沈殿が生成する。この沈殿したポリ(アクリル酸ナトリウム)を、水-メタール混合溶液で洗い、次に、乾そうメタールで洗った後、真空乾そうする。ポリ(アクリル酸ナトリウム)は、再び水に溶解して、イオン交換樹脂IR-120とIRA-400の混合カラム(mixed bed)を通してPAAIに転化させ、凍結乾そう、真空乾そうして、試料として用いた。

ポリマーのキャラクタリゼーションを容易にするため、このようにして得られた PAA は、メタノールに溶解し、アルゴン雰囲気中、 65°C で数時間、三フッ化ホウ素、メタノールコンプレックス $\text{BF}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ と均一系で反応させて、ポリ(アクリル酸メチル) (PMA) に変換させた。⁵⁷

(3) ポリマーのキャラクタリゼーション

第1章~第3章で述べた装置を用いて、ポリマーの数平均分子量 M_n は、 25°C で、溶媒 トルエン又はジオキサン中での浸透圧測定により、重量平均分子量 M_w は、光散乱測定によって決定した。ジオキサン、 25°C での 546 nm 自然光に対する屈折率勾配 dn/dc は、特製のセルを用いて Beckman Spinco Model H によって測定した結果、PTBA に対しては 0.0400 ± 0.0005 、PAA に対しては 0.0958 ± 0.0005 であった。他の屈折率勾配は、文献値を用いた。すなわち、

PTBA, エチルメチルケトン (MEK), 25°C , 546 nm ;
 0.0818 ± 0.0015 ⁵⁸

PMA, MEK, 30°C , 436 nm ; 0.097 ⁵⁹

沈降パターンは、PTBA に対しては 35°C 、シクロヘキサン溶液で、PMA に対しては、 30°C 、アセトン溶液で測定した。両者とも、それぞれポリマーに対し、貧溶媒である。なお、PAA の 30°C 、ジオキサン溶液あるいは、メタノール溶液の沈降パターンは異常であった。

加水分解率は、JEOL-100 NMR スペクトロメーターを用いて、加水分解前後のポリマーの NMR スペクトルを測定することにより、定性的なチェックを行なった。定量的には、PAA 水溶液の重量濃度と酸濃度から確認した。すなわち、酸濃度は、日立-堀場の pHメーター

H-5 型を用いて、PAA水溶液を標準NaOH水溶液で滴定して定量し、重量濃度は、滴定して中和した試料溶液を白金皿中で水を蒸発させて乾かし、恒量にして決定した。

§4-4 結果および考察

先づ最初に、開始反応速度が成長反応速度よりずっと速い、リビング的アニオン重合で進行するような適当なアクリル酸エステルモノマーとアニオン重合開始剤との組み合わせを見い出すことが必要である。適当なモノマーを探すために、色々な予備的実験を行なった。例えば、アクリル酸メチルのアニオン重合は、重合率が100%まで達せず、重合は低重合率で停止してしまうため、⁶⁰不適である。又、アクリル酸のシクロヘキシル、ジヒドロピラニル、トリメチルシリルなどのエステルも、有望なモノマーとして検討したが、結局、セノブチルエステルが最適なモノマーとして選ばれた。その他のモノマーは、非常にラジカル重合しやすく、又、温度や湿気などに対して不安定であるため、本研究の目的のためには、じゅうぶん高度に精製する方法が見い出せなかったためである。

次に、開始剤としては、アルキルリチウムだけが満足できる結果を与えることがわかった。クミルナトリウム、クミルカリウム、クミルセシウムのような他の金属対イオンでは、分子量分布の狭いポリマーは得られなかった。これらの開始剤では、カルボニル付加などの副反応が成長反応の間に起っていると考

られる。これらの結果は、TBCがリチウム以外のアルカリ金属では、高分子量ポリマーが得られなかった事実と一致している。³⁵

$n\text{-BuLi}$ を開始剤として、THF溶液中、 -78°C で、TBAのアニオン重合を色々行なったところ、副反応のカルボニル付加は、TBCの場合と同じように、開始段階でも、成長反応の途中でも起っていないように思われる。しかし、開始剤 $n\text{-BuLi}$ による α 位の水素引き抜き反応は、開始段階で起っていると考えられる。開始剤の開始効率 f は、TBAのアニオン重合でも、常に1より小さい値であることがわかったからである。例えば、図4-2の実験Aでは、開始効率 f は0.50なので、開始剤の中の約半分が失活している。しかし、第3章で述べたような理由により、この α 位の水素引き抜き反応は、成長反応の間には、

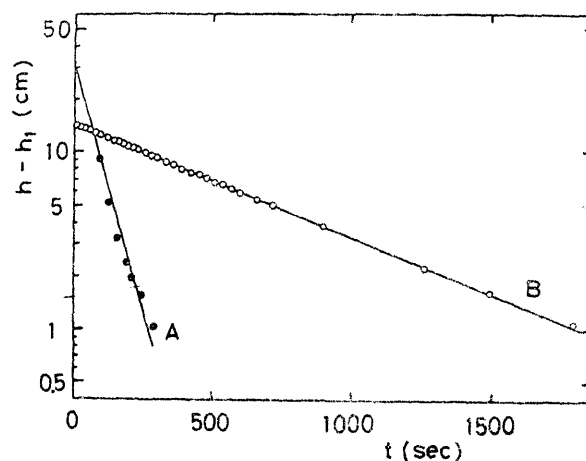


図4-2. TBAのアニオン重合の一次プロット ($n\text{-BuLi}$, THF, -75°C)
 A(黒丸●); $[M]_0 = 5.4 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, $[I] = 2.2 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, $[LE] = 1.1 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, $k_p = 7 \times 10^3 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{sec}^{-1}$, $f = 0.50$
 B(白丸○); $[M]_0 = 2.4 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, $[I] = 6.3 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, $[LE] = 1.9 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, $k_p = 5 \times 10^3 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{sec}^{-1}$, $f = 0.30$

起っていないと考えられる。すなわち、TBCの場合と同様、TBAの重合の成長反応の活性中心であるリビング末端は、局在化された電荷を有する開始剤のカルバニオンよりも、色々な副反応を引き起す点では、ずっと不活性な、非局在化された電荷のエノラート型のアニオンだからである。^{5,55}

カルボニル付加とか、水素引き抜きのような副反応が、TBAの成長反応中は起っていないということは、成長反応速度を調べることにより確かめられる。図4-2には、ディラトメーター法により得られた結果が示されている。重合率0から90%以上の広い範囲に渡り、 $\log(k-k_1)$ 対 t のプロットは直線になっていることがわかる。したがって、図4-2より、TBAのアニオン重合は、一次式に従って進行すると結論できる。そのプロットの傾きより求めた見かけの成長速度定数 k_p は、約 $(5\sim7) \times 10^3 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ となった。しかしながら、開始効率 f の値は一定ではなく、開始剤濃度 $[I]$ の減少と共に小さくなる傾向があることは注目される。図4-2 および表4-1 で示されるように、 f と $[I]$ の関係は、次のようになる。

| | 図4-2, A | 図4-2, B | 表4-1, I | 表4-1, II |
|---|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| $[I] \text{ (mol} \cdot \text{l}^{-1})$ | 2.2×10^{-3} | 6.3×10^{-4} | 2.6×10^{-4} | 2.9×10^{-5} |
| f | 0.50 | 0.30 | 0.26 | 0.10 |

ここで、全ての初期モノマー濃度 $[M]_0$ は、ほぼ同じオーダーである。 f の値が、このように開始剤濃度 $[I]$ に依存する傾向は、TBCのアニオン重合では認められなかった。この事実は、モノマー-TBAの精製がまだ不十分であり、開始剤の一部と反応して不活性化してしまふ不純物がモノマー中に残存していることを示唆している。

したがって、TBAのリビング的アニオン重合により、分子量分布の狭い試料を得るためには、モノマーと開始剤とを瞬間的に混合し、重合の開始時に不純物を全て消費しつくすことが必要であろう。

以上のような予備実験の後、表4-1に示すような条件で2試料のPTBAを合成してみた。重合率は両者とも、ほとんど100%であった。[I]の値が、IIよりもIの方が大きいので、表4-2に示すように、Iの方が低分子量の試料が得られる。このようにして得られたPTBAの

表4-1 TBAのアニオン重合 ($n\text{-BuLi}$, THF, -78°C)

| Polymerization | THF l | [M] ^a mol.l ⁻¹ | [I] ^b mol.l ⁻¹ | [LE] ^c mol.l ⁻¹ | f |
|----------------|----------|---|---|--|------|
| I | 1.1 | 1.6×10^{-1} | 2.6×10^{-4} | 6.8×10^{-5} | 0.26 |
| II | 1.6 | 1.2×10^{-1} | 2.9×10^{-4} | 2.8×10^{-6} | 0.10 |

a; 初期モノマー濃度

b; 開始剤濃度

c; リビング末端濃度

表4-2 試料の分子量

| Polymer | M_n^a | M_w^b | M_w/M_n |
|---------|---|---|---------------|
| PTBA-I | $(3.0 \pm 0.2) \times 10^5$ | $(4.2 \pm 0.2) \times 10^5$ | 1.4 ± 0.1 |
| PAA-I | $(1.6 \pm 0.2) \times 10^5$ [1.7×10^5] ^c | $(2.2 \pm 0.2) \times 10^5$ [2.4×10^5] ^c | 1.4 ± 0.1 |
| PTBA-II | — | $(5.4 \pm 0.5) \times 10^6$ | — |
| PMA-II | — | $(3.3 \pm 0.3) \times 10^6$ [3.6×10^6] ^d | — |

a; 浸透圧測定より決定

b; 光散乱測定より決定

c; PTBAの M_n および M_w から計算した分子量

d; PTBAの M_w から計算したPMAの M_w

試料は、HBrを触媒として加水分解を行なった。
 図4-3に示すPAAのNMRスペクトルにより、加水分解が完全に行なわれたことが確認できる。すなわち、 α メチンと β メチレンピークの面積比は1:2であり、
 叔ブチルエステルのプロトンピークは完全に消えているので、
 PTBAの加水分解は完結していることがわかる。さらに、
 滴定より決定された加水分解率は、実験誤差の範囲内で100%であった。このPAAは、さらに、メチル化されて
 PMAに変えられたが、そのメチル化が完全であることは、
 図4-3のNMRより、同じく確認される。

以上のようにして得られたポリマーの分子量は、表4-2にまとめられている。この分子量決定に行なわれた浸透圧および光散乱の測定結果は、次のページの図4-4、図4-5、図4-6に示してある。試料IIの数平均分子量 M_n は、浸透圧の測定には高温すぎるので求められなかったため、 M_w/M_n の比の値も不明である。又、この表より、PTBA、PAA、PMAの重合度は、実験誤差内で互いに一致しているため、加水分解中には、鎖の切断は起っていないと結論される。

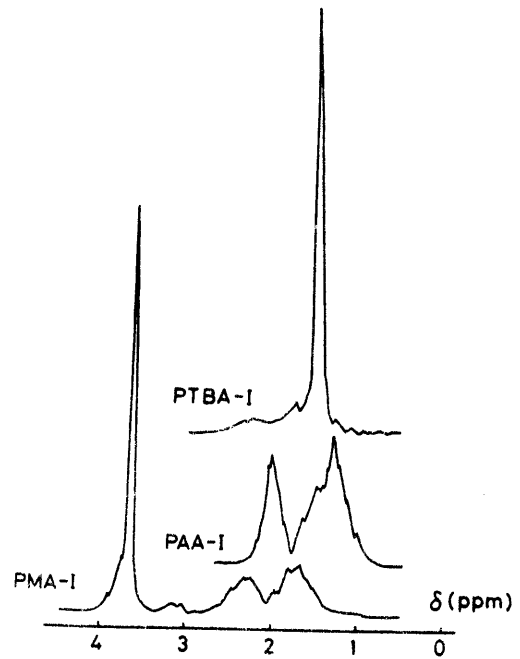


図4-3. 100MHz NMRスペクトル
 (25°C, 内部標準 TMS)

PTBA ; 47% / 100ml 重7007g/L 溶液

PAA ; 42% / 100ml 重メタノール溶液

PMA ; 43% / 100ml 重7007g/L 溶液

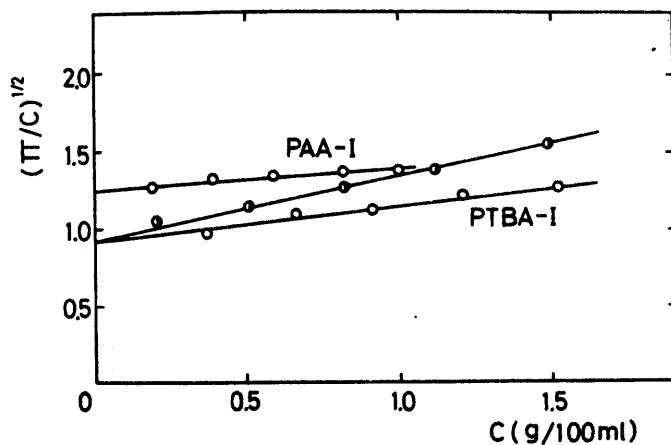


図 4-4. 試料 I の浸透圧の測定結果 (25℃)
 白丸○; ジオキサン 黒丸●; トリエン

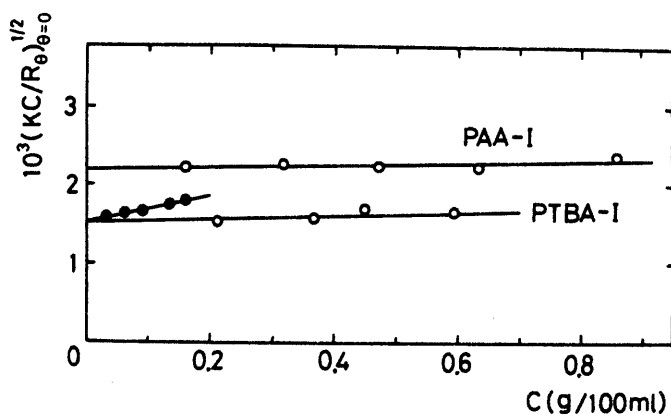


図 4-5. 試料 I の光散乱の測定結果 (25℃)
 白丸○; ジオキサン 黒丸●; トリエン

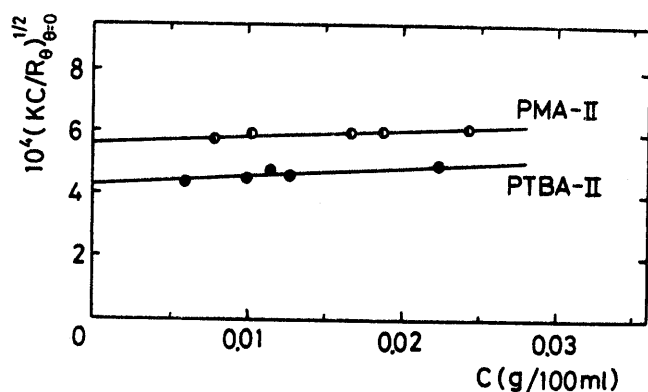


図 4-6. 試料 II の光散乱の測定結果 (ジオキサン)
 半黒丸◐: 30℃ 黒丸●: 25℃

PTBAとPMAの沈降パターンを図4-7に示す。残念ながら、PTBAとPMAの沈降係数と分子量の関係は、まだ決定されていないので、この沈降パターンからは、分子量分布を決定することはできない。しかし、表4-2と図4-7の沈降パターンから、低分子量の試料Iの分子量分布は期待したほどには狭くないが、高分子量の試料IIが、比較的狭い分子量分布を有することは明らかである。高分子量の試料に較べて低分子量の試料の方が、分子量分布が広くなる理由は、次のように考えれば理解できる。すなわち、低分子量のものは、高分子量のものに較べて、開始剤濃度[E]、したがって、リビング末端濃度[LE]が大きく、見かけの重合速度は速い。そのため、低分子量の試料の合成の場合のように、重合時間が短かければ、開始剤とモノマーを反応するシャワー時間が無視できなくなり、開始剤が、いっせいに重合を開始することができないためと考えられる。

以上より、n-BuLiを開始剤とし、 -78°C でTHF中、TBAをアニオン重合すれば、開始段階では副反応が起るものの、成長反応は、リビング的に進行すると結論できる。その上、モノマー濃度や開始剤濃度を、じゅうぶん希釈して見かけの重合速度を下げるにより、

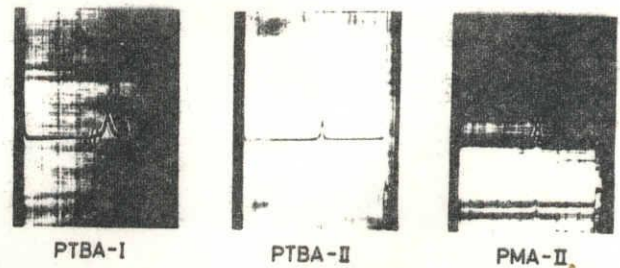


図4-7. 試料の超速心パターン
(回転数, 59780 rpm , 角度 70°)

PTBA-I; 0.98% シクロヘキサン溶液
 35°C , 時間 90分

PTBA-II; 0.13% シクロヘキサン溶液
 35°C , 時間 21分

PMA-II; 0.21% アセトン溶液
 30°C , 時間 38分

分子量分布の比較的狭い PTBA が得られることがわかった。

PMA は、鹼性加水分解によって、鎖の切断なしに、容易にポリアクリル酸に転化できることがすでに確かめられている。これに対して、PTBA を、鹼性触媒で加水分解しても、加水分解率は 100% にまで到達せず、水にもアセトンにも溶解しないポリマーが得られる。しかし、HBr を用いれば、加水分解反応は完結し、鎖の切断なしに、PTBA は PAA に転化される。酸触媒および鹼性触媒を用いる PTBA の加水分解の違いは、両者の加水分解機構の違いに起因する。すなわち、鹼性加水分解では、一般に、カルボニル基からのアルコキシ基の脱離が起るが、tert-ブチルエステルでは、その立体障害のため、この脱離反応はかなり困難である。これに対し、酸加水分解では、カルボキシル基から tert-ブチル基の脱離が起り、生成する tert-ブチルカチオンは、かなり安定なため、この脱離反応は穏和な条件でも比較的容易に行なわれるためである。

最後に、色々な α, β -不飽和カルボン酸エステルのアニオン重合速度 k_p の値を比較してみると、表 4-3 のようにまとめられる。用いられている開始剤およびエステル基の種類は、それぞれ異なっているので、厳密な対比はできないけれども、この表の k_p の値の違いは、メチル基が成長反応速度に、どのような影響を与えているかを、定性的な意味で、反映していると考えられる。すなわち、 β 位のメチル基の立体障害の効果は、非常に強いので、プロトン酸エステルの重合速度は最も小さい。これに対し、メチル基が α 位にあるメタリル酸エステルでは、立体障害の効果はより小さく、重合速度は比較的大きい。

アクリル酸エステルのようにメチル基がなければ、重合速度は最大となる。

表4-3. α, β -不飽和カルボン酸エステルのTHF中でのアニオン重合の成長反応速度定数の比較

| モノマー | 開始剤 | 温度 °C | k_p l·mol ⁻¹ ·sec ⁻¹ | 文献 |
|------------------------|-------------------|----------|---|--------|
| アクリル酸 <i>tert</i> -ブチル | <i>n</i> -BuLi | -75 | (5~7) × 10 ³ | 本研究 |
| メタクリル酸 メチル | α -MeSt Na | -65, -78 | 1 × 10 ² | 49 |
| | | -75 | 60 | 50, 51 |
| | Cum Cs | -75 | 80 | 50, 51 |
| クロトン酸 <i>tert</i> -ブチル | 2-MeBuLi | -75 | 1 × 10 ¹ | 本研究 |

文献

- 1) M. Szwarc, M. Levy, R. Milkovich, *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 2656 (1956)
- 2) H. Yamakawa, "Modern Theory of Polymer Solution", Harper & Row, New York, N. Y., 1971
- 3) G.C. Berry, *J. Chem. Phys.*, 44, 4550 (1966)
- 4) T. Kato, K. Miyaso, I. Noda, T. Fujimoto, M. Nagasawa, *Macromolecules*, 3, 777 (1970)
- 5) 鶴田 禎二, "アニオン重合", 講座重合反応論, 化学同人, 京都, 1973
- 6) G. Natta, M. Farina, M. Peraldo, *J. Polym. Sci.*, 43, 289 (1960)
- 7) M. Nagasawa, *J. Polym. Sci. Polym. Symp.*, 49, 1 (1975)
- 8) W.R. Carol, H. Eisenberg, *J. Polym. Sci. Part A2*, 4, 599 (1966)
- 9) I. Noda, T. Tsuge, M. Nagasawa, *J. Phys. Chem.*, 74, 710 (1970)
- 10) E.F. Casassa, H. Markowitz, *J. Chem. Phys.*, 29, 493 (1958)
- 11) M. Kurata, M. Fukatsu, H. Sotobayashi, H. Yamakawa, *J. Chem. Phys.*, 41, 139 (1964)
- 12) P.J. Flory, W.R. Krigbaum, *J. Chem. Phys.*, 18, 54 (1950)
- 13) E.F. Casassa, *Polymer*, 3, 625 (1962)
- 14) H. Yamakawa, M. Kurata, *J. Chem. Phys.*, 32, 1852 (1960)
- 15) E.F. Casassa, *Pur. Appl. Chem.*, 31, 151 (1972)
- 16) W.R. Krigbaum, P.J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, 18, 54 (1950)
- 17) Chien, J.-Y., Shih, L.-H., Yu, S.-C., *J. Polym. Sci.*, 29, 117 (1958)

- 18) V.V. Varadaiah, V.S. Rao, *J. Polym. Sci.*, 50, 31 (1961)
- 19) E.F. Casassa, W.H. Stockmayer, *Polymer*, 3, 53 (1962)
- 20) T.P. Wallace, E.F. Casassa, *Polymer Preprints*, 11, 136 (1970)
- 21) 鈴木, 稻垣, 第24回高分子討論会, 第3分冊, p.949, (1975)
- 22) J.G. Kirkwood, R.J. Goldberg, *J. Chem. Phys.*, 18, 58 (1950)
- 23) W.H. Stockmayer, *J. Chem. Phys.*, 18, 58 (1950)
- 24) E.F. Casassa, *Polymer*, 1, 169 (1960)
- 25) T. Kato, K. Miyaso, M. Nagasawa, *J. Phys. Chem.*, 72, 2161 (1968)
- 26) B.H. Zimm, J. Myerson, *J. Am. Chem. Soc.*, 68, 911 (1946)
- 27) 加藤, 高橋, 永沢, 香川, 日化, 88, 524 (1967)
- 28) P.J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University Press, Ithaca, New York, 1953
- 29) W.H. Stockmayer, E.F. Casassa, *J. Chem. Phys.*, 20, 1560 (1952)
- 30) Y. Tagami, E.F. Casassa, *J. Chem. Phys.*, 50, 2206 (1960)
- 31) T.A. Orofino, P.J. Flory, *J. Chem. Phys.*, 26, 1067 (1957)
- 32) W.H. Stockmayer, *Makromol. Chem.*, 35, 54 (1960)
- 33) P.J. Flory, *J. Chem. Phys.*, 17, 303 (1949)
- 34) M. Fukuda, M. Fukutomi, Y. Kato, T. Hashimoto, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 12, 871 (1974)
- 35) M.L. Miller, J. Skogman, *J. Polym. Sci. Part A*, 2, 4551 (1964)
- 36) G. Natta, M. Peraldo, M. Farina, Belgian Patent 599,833 (1961), U.S. Patent 3,259,612 (1966)

- 37) T. Tsuruta, T. Makimoto, T. Miyazaki, Makromol. Chem., 103, 128 (1967)
- 38) T. Tsuruta, T. Makimoto, K. Tanabe, Makromol. Chem., 114, 182 (1968)
- 39) R. K. Graham, J. E. Moore, J. A. Powell, J. Appl. Polym. Sci., 11, 1797 (1967)
- 40) A. L. McCloskey, G. S. Fonken, R. W. Klueber, W. S. Johnson, Org. Syn., 34, 26 (1954)
- 41) T. Fujimoto, N. Ozaki, M. Nagasawa, J. Polym. Sci., Part A, 3, 2259 (1965)
- 42) T. Tsuruta in "Structure and Mechanism in Vinyl Polymerization", T. Tsuruta and K. F. O'Driscoll, Ed., Marcell Dekker, New York, N.Y., 1969
- 43) 川立端, 鶴田, 工化, 68, 340 (1965)
- 44) N. Kawabata, T. Tsuruta, Makromol. Chem., 86, 231 (1965)
- 45) W. Burchard, Makromol. Chem., 67, 182 (1963)
- 46) E. Penzel, G. V. Schulz, Makromol. Chem., 113, 64 (1968)
- 47) P. E. M. Allen, D. O. Jordan, M. A. Naim, Trans. Faraday Soc., 63, 234 (1967)
- 48) P. E. M. Allen, R. P. Chaplin, D. O. Jordan, Eur. Polym. J., 8, 271 (1972)
- 49) I. Mita, Y. Watanabe, T. Akatsu, H. Kambe, Polym. J., 4, 271 (1973)
- 50) G. Löhr, G. V. Schulz, Makromol. Chem., 172, 137 (1973)
- 51) G. Löhr, G. V. Schulz, Eur. Polym. J., 10, 121 (1974)
- 52) T. Alfrey, Jr., J. J. Bohrer, H. Mark, "Copolymerization", Interscience, New York, N.Y., 1952, p49
- 53) D. N. Bhattacharyya, C. L. Lee, J. Smid, M. Szwarc, Polymer, 5, 54 (1964)

- 54) H. Hostalka, R.V. Figini, G.V. Schulz, *Makromol. Chem.*, 71, 198 (1964)
- 55) I. Mita, private communication
- 56) T. Kato, A. Takahashi, M. Nagasawa, *J. Phys. Chem.*, 71, 2001 (1967)
- 57) L.D. Matcalfe, A.A. Schmitz, *Anal. Chem.*, 33, 363 (1961)
- 58) R. Jerome, V. Deoreux, *Eur. Polym. J.*, 6, 411 (1970)
- 59) H. Matsuda, K. Yamano, H. Inagaki, *J. Polym. Sci.*, Part A2, 7, 609 (1969)
- 60) W.K. Busfield, J.M. Methven, *Polymer*, 14, 137 (1973)
- 61) E.S. Gould, "Mechanism and Structure in Organic Chemistry", Holt, Reinhart, and Wiston, Inc., New York, 1959

あとがき

私が、香川・永沢研究室で、ポリマーの研究を、曲りなりにも始めましてから、もう10年以上の年月が過ぎ去ろうとしています。この間、民間の三菱レイヨン(株)の研究所に勤務することもありました。この、大学を離れた3年間ほどの間に、どのようなポリマーが、どのようにつくられ、どのように使われるのかを、この目で実際に確かめられ、又、ポリマーとはいったいどんなものかを多くの人から教わることができました。本研究が、さうやかながらもまとめられましたのは、研究上の問題に関しての諸先生方の直接の御指導の他に、この私の短期間の体験が、その推進力の一部になっていたのではないかと思っています。

ポリマーの研究には、一般に、合成・構造・物性の三部門があると、しばしば言われております。本研究では、幸いなことに、私は、この全てを、少しづつ噛みらせて頂くことができました。ポリマーの本質を把握するのには、まだまだ力不足を痛感しており、この10年間で、やっと研究の入口までたどりついたというのが現在の実感です。大きな意味での「これからのポリマーの研究は何か？」という問いに対し、先づ、自分なりに、この答えを探し出し、まわり道をするかもしれませんが、一歩一歩それに向って進んで行きたいと思っています。

この研究をまとめながら、数多くの方々の御指導、御助言、御協力が頭に浮かんでまいります。ポリマーへの入門を受けました香川毓美名大名誉教授、研究の厳しさを教えて頂きました永沢満教授、よき助言者として励まして頂きました高橋彰三重大教授、データの正確さと厳密な解析の重要性を教わった野田一郎助教授、研究への情熱を教わった藤本輝雄助手、測定技術を徹底的に叩き込んで頂いた、光散乱の加藤忠哉三重大助教授と浸透圧の加藤成人技官、そして、研究上の数々の御協力を頂いた野津喜美子技官、調子晴久技官、上野昇元技官、それに本研究の事実上の共同研究者である小川雅樹、丸根勇夫、大西明吉、光村正弘、平田正和、加藤龍巳の卒業生・学生各位、更には、重合に関する問題で直接御指導を仰いだ山下雄世教授、岩月章治助教授、そして鶴田禎二東大教授、三田達東大教授、その他、研究室の多くの先輩、同僚、後輩諸氏に感謝する次第です。最後になりましたが、本研究の裏方役を引き受けて頂き、各種装置の試作に快よく御協力下さった、工学部実験実習工場の渡辺寿栄技官、井村立美技官には特に御世話になりましたので、感謝致します。