

報告番号 * 甲第1005号

主論文の要旨

題名

単分散ポリマーの合成と物性に
関する研究

氏名 北野利明

主論文の要旨

報告番号 ※甲第 号 氏名 北野利明

ポリマーは、低分子化合物とは異なり、通常、色々な分子量を有する同族体混合物である。そのため、ポリマーの物性には、多かれ少なかれ、この分子量分布の影響が反映されている。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の試料を用いることが不可欠である。リビング重合法によって単分散ポリマーの合成がなされて以来、ポリマー物性に関する研究は、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ており、又、その影響を調べることにより、どのような事がわかるかということの一例として、ポリマー溶液のオズモリアル係数に及ぼす分子量分布の影響を調べた。第二オズモリアル係数の分子量依存性に関しては、数多くの理論の中から、二、三の理論が実験結果をよく説明することがすでに報告されている。これに対して、分子量分布依存性については、理論・実験とも数多くの報告があるが、まだ、はっきりとした結論は出されていない。ここでは、アオンリビング重合法によって合成されたポリ(α-メチルstyrレン)の異なった種類分子量の2つの単分散試料を混合し、溶媒であるトルエン中、25℃での浸透圧および光散乱の測定を行ない、第二オズモリアル係数を求めた。このように得られた A_2 は、試料の混合比を変えることによって、ある混合比の所に極大が現われることが明らかになった。この実験結果を、従来の理論と比較したところ、第二オズモリアル係数の分子量依存性をよく説明している理論も、この第二オズモリアル係数の分子量分布依存性をうまく説明することができなかった。そこで、

主論文の要旨

2

報告番号 ※甲第 号 氏名 北野利明

良溶媒中のポリマー鎖は、熱力学的な剛体球として相互作用していると仮定して、ポリマーの混合系の浸入関数を計算したところ、単分散系と同じ関数無形となることが推定された。更に、この仮定を用いて、第二ビリアル係数の分子量依存性をうまく説明している理論を修正したところ、この分子量分布依存性についての実験結果とよく一致を見た。したがって、良溶媒中のポリマー鎖は、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挙動すると結論される。これは、単分散ポリマーの浸入関数が、排除体積効果の大きな範囲では、一定値に収束する傾向と一致している。しかし、分子量の違いが極端に大きくなれば、低分子量ポリマーは高分子量ポリマーに包みこまれて、極大は、逆に、不明瞭になってしまう。

以上のような、分子量分布が微妙な影響を与える問題の取り扱いには、単分散試料が不可欠であるが、現在までに合成された単分散系ポリマーは、少数の例外を除き、全て、ポリスチレンなどの炭化水素系ポリマーであった。いわゆる分子設計の観点からは、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し、その物性を調べることは、非常に興味深い問題である。このような観点から、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て、アニオンリビング重合法によって、単分散のモデルポリマーを合成し、そのキヤウククリゼーションを行なった。 α,β -不飽和カルボン酸エステルは、スチレンなどの炭化水素モノマーと異なり、活性なカルボニル基が存在するため、そのアニオン重合においては、色々な副反応を伴ない、重合様式も複雑である。しかしながら、重合の

主論文の要旨

報告番号	※甲第	号	氏名
			北野利明
<p>途中に、僅かでも副反応が起れば、生成したポリマーは、厳密な物性研究の試料として、不適であるので、その重合機構を明らかにしておくことは重要な意味を持つ。</p> <p>クロトン酸 <i>tert</i>-ブチルのアニオン重合によって得られるポリ(クロトン酸 <i>tert</i>-ブチル)は、α, βニ置換ポリマーであり、そのコンフィギュレーションについては、二重立体規則性と呼ばれる問題があり、そのモデルポリマーとなりうる。さらに、α, βの二つの置換基の立体障害のため、半屈曲性の剛直鎖となることが予想される。クロトン酸 <i>tert</i>-ブチルモノマーを高度に精製し、2-メチルブチリウムを開始剤とし、テトラヒドロフランを溶媒として、-78°Cで重合すれば、開始効率は、モノマー濃度、開始剤濃度、重合率にかかわらず、ほぼ0.5で一定となり、重合は停止反応なしに、リビング的に進行することがわかった。さらに、得られたポリマーは、沈降パターンが鋭く、光散乱および浸透圧の測定より決定された重量および数平均の分子量の比が、ほとんど1に等しいことから、その分子量分布は単分散であった。又、このポリマーは、フェニルマグネシウムブロマイドを開始剤とし、トルエン中、-78°Cでの重合より得られたポリマーとは、溶解性、X線回折パターン、赤外吸収スペクトルなどの点で、異なる性状を示すため、立体規則性が異なる結論される。そして、β-メチル基とα-エステル基の立体障害のため、ポリマーのトルエン中、25°Cの極限粘度数と分子量を関係づける粘度式の指数が、ほぼ1に近いことから、半屈曲性鎖であることが明らかになった。このポリ(クロトン酸 <i>tert</i>-ブチル)は、半屈曲性鎖で、単分散の最初の試料である。</p> <p>クロトン酸 <i>tert</i>-ブチルの、テトラヒドロフラン中でのアニオン重合の機構を、さらに、明らかにするため、テトラメーター法により、</p>			

主論文の要旨

4

報告番号	※甲第	号	氏名	北野利明
<p>動力学的な検討を行なった。その結果、-30°C以下の低温において、重合の成長反応は、副反応なしに、重合率90%以上まで、一次式に従って、リビング的に進行することが判明した。開始剤の種類を、2-メチルブチリチウム、<i>n</i>-ブチリチウム、9-フルオレニルリチウム、ジエチルアミルリチウムと変えても、見かけの成長反応速度定数は、ほぼ同じような値を示したが、開始効率には、開始段階で起る副反応のため、常に1より小さく、温度の上昇と共に、その値は低下し、又、開始剤の種類によって大きく異なった。したがって、開始段階においては、開始剤の一部は副反応により不活性化されていると結論される。この副反応は、副生成物の分析より、主にイソペンタンであることがわかったので、水素引き抜き反応ではないかと推定される。クロトン酸セメブチルのアニオン重合では、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、両者の活性中心の電子的な状態が異なっているという事実から説明される。さらに、見かけの成長反応速度定数のリビング末端濃度依存性を調べたところ、メタクリル酸メチルの場合と同様に、フリーイオンよりもイオン対の方が、成長反応速度定数に大きな寄与をしていることがわかった。クロトン酸エステルのβ-メチル基の方がメタクリル酸エステルのα-メチル基よりも、立体障害効果が大きいため、成長反応速度定数は、メタクリル酸メチルに較べて、クロトン酸セメブチルの方が、はるかに小さい値であった。</p>				
<p>非電解質ポリマーと同様に、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。強電解質のポリ(スチレンスルホン酸)に</p>				

主論文の要旨

報告番号	※甲第	号	氏名
			北野利明
<p>ついでに、分子量分布の狭い試料の合成はなされているが、電荷密度を変えるためには、ポリアクリル酸のような弱電解質ポリマーが必要である。そこで、狭い分子量分布のポリアクリル酸試料を合成するために、その実験条件を決定する目的で、アクリル酸 <i>tert</i>-ブチルのアニオン重合と、得られたポリ(アクリル酸 <i>tert</i>-ブチル)の加水分解について詳細に検討した。アクリル酸 <i>tert</i>-ブチルモノマーは高度に精製し、<i>n</i>-ブチリリチウムを開始剤として、テトラヒドロフラン中、-78°C で重合した。ディラトメーター法により重合機構を調べたところ、成長反応速度は、重合率 90% 以上まで一次式に従ってリビング的に進行するが、開始効率は、クロトン酸 <i>tert</i>-ブチルのアニオン重合と同様に、常に 1 より小さく、開始段階で、α-位の水素引き抜き反応などの副反応が起っていることがわかった。又、メタクリル酸メチル、クロトン酸 <i>tert</i>-ブチルに較べて、α, β とともにメチル置換基のないことから予想されるように、アクリル酸 <i>tert</i>-ブチルのアニオン重合の見かけの成長反応速度定数は、著しく大きかった。このため、通常の条件下では、重合のコントロールは困難なため、重合装置に若干の工夫をするとともに、モノマー濃度と開始剤濃度を小さくして見かけの重合速度を低下させた。このようにして得られたポリ(アクリル酸 <i>tert</i>-ブチル)の低分子量試料は、期待したほどには、狭い分子量分布ではなかったが、高分子量の試料では、沈降パターンが鋭いことから、その分子量分布は比較的狭いのではないかと推定される。更に、この 試料 ポリ(アクリル酸 <i>tert</i>-ブチル)は、臭化水素酸を触媒とし、アセトン溶液中、60°C で数時間、均一系で加水分解すれば、100% の加水分解率になり、加水分解反応の前後における重合度の測定から、加水分解中には、主鎖の切断は起って</p>			

主論文の要旨

6.

報告番号	※甲第	号	氏名
			北野利明
いはいことがわかった。			