メチルメタクリレート塊状重合体および乳重合体の 立体特異性の重合率および重合温度依存性

(昭和 35 年 10 月 22 日 受理)

渡 辺 治 昭*

メチルメタクリレート塊状重合体、乳重合体の立体規則性を赤外線スペクトルによって求めた結果を得た。

(1) 重合体の $S\%$, $D\%$, $I\%$ の間には Bovey, Tiers が指摘しているように次の関係式が成立する。

$$S/100 = \beta^2, \quad I/100 = (1-\beta)^2, \quad D/100 = 2\beta(1-\beta)$$

(2) 重合率により立体規則性は塊状重合の場合には変化したが乳重合の場合には変化しない。

(3) 重合温度により乳重合の場合も塊状重合の場合も立体規則性は温度が上昇すると $S\%$ が減少する方向に変化する。

(4) 単量体が syndiotactic と isotactic に付加する活性化エネルギーの差は塊状重合の場合は 1.38 kcal, 乳重合の場合は 1.44 kcal であった。

(5) 塊状重合と乳重合における $S\%$ と $1/T$ との関係式を誘導し、これに基づいて、重合温度と $S\%$, $D\%$, $I\%$ との関係をそれぞれ図示した。塊状重合と乳重合においては同じ温度ではほとんど同じ $S\%$, $I\%$ および $D\%$ の重合体となる。

1 緒 言

ラジカル触媒による塩化ビニル¹⁾, 酢酸ビニル²⁾, メチルメタクリレート³⁾ (以下 MMA と記す) の重合体の立体規則性は、X線回折および赤外線スペクトル等の手段によって、重合温度により変わると考えられている。

最近、核磁気共鳴を利用してポリメチルメタクリレート (以下 PMMA と記す) の立体規則性の詳細を解析することが行なわれた⁴⁻⁷⁾。この結果、重合体の 1 本の鎖は isotactic な結合をしている部分 (以下 I 部分と記す) と syndiotactic の結合になっている部分 (以下 S 部分と記す) と、このいずれにも属さない結合をしている部分 (この部分は heterotactic⁴⁾ あるいは ditactic⁷⁾ と呼ばれているので D 部分と記す) とからなり立っていると考えられ、これら三つの部分の割合 (以下それぞれ $S\%$, $I\%$ および $D\%$ と記す) が定量出来ることがわかった。

一方、PMMA の赤外線スペクトルの吸光度比 D_{1063}/D_{1393} から syndiotactic 構造の割合を⁸⁾、同じく D_{749}/D_{757} から isotactic 構造の割合⁹⁾を求める方法が別々に提出された。ところがこれら二方法で使用している isotactic PMMA と syndiotactic PMMA との標準試料は、これらの核磁気共鳴スペクトルを測定した結

果、前者はほとんど 100% の I 部分から成り立つと考えられたが、後者は S 部分のみよりは構成されていないことがわかった。

したがって、著者は syndiotactic の標準試料が S 部分のみの重合体でないことを考慮して、赤外線スペクトルの吸光度比と核磁気共鳴スペクトルより求めた $S\%$ と $I\%$ との関連性を求めることを試みた。また、このような手段でラジカル触媒で乳重合と塊状重合により得られた PMMA の $S\%$, $I\%$ および $D\%$ を求め、その重合温度および重合率依存性を検討した。

2 実 験

重合はいずれも硬質ガラス製重合管を使用し、100°C 以下は回転重合水槽で、これ以上の温度では油恒温槽で静止してそれぞれ重合を行なった。塊状重合、乳重合とも一定時間後開管しメタノールで沈殿させた。前者はメタノールで、後者は水、メタノールの順に洗浄して乾燥した。なお塊状重合の重合率の高いものは室温でアセトンに溶かし、メタノールで再沈殿した。

赤外線スペクトル測定用薄膜は試料約 0.03 g を試験管にとり、ベンゼン 1 cc を加えて溶かした後、ガラス板上に $5 \times 4 \text{ cm}^2$ の広さに流してつくった。

3 重合結果および考察

3-1 重合体中の $S\%$, $I\%$ および $D\%$ の求め方

重合体中の syndiotactic 構造の割合を求める Baumann の方法⁸⁾あるいは isotactic 構造の割合を求める阿部の方法⁹⁾は次のとおりである。まず isotactic PMMA と syndiotactic PMMA との標準試料を種々の割合に混合し、この混合物の赤外線スペクトルを測定し、混合物中の syndiotactic PMMA の量と D_{1063}/D_{1393} あるいは isotactic PMMA の量と D_{749}/D_{757} との関係を予め知り、次に任意の重合体の D_{1063}/D_{1393} あるいは D_{749}/D_{757} の値から逆にそれぞれ syndiotactic 構造の割合あるいは isotactic 構造の割合を求めるものである。

著者は isotactic PMMA の標準試料としてフェニルマグネシウムブromidを触媒として 20°C で重合した PMMA を、syndiotactic PMMA の標準試料として -35°C でベンゾインと紫外線

* 日本電信電話公社電気通信研究所: 東京都武蔵野市吉祥寺。

- 1) J. W. L. Fohdham, P. H. Burleigh, C. L. Strum, *J. Polymer Sci.* 41, 73 (1959).
- 2) 今井, 前田, 浮田, 松本, 高分子化学 16, 446 (1959).
- 3) T. G. Fox, W. E. Goode, S. Gratch, C. M. Huggett, J. F. Kincaid, A. Spell, J. D. Stroupe, *J. Polymer Sci.* 31, 173 (1958).
- 4) F. A. Bovey, G. V. D. Tiers, *J. Polymer Sci.* 44, 173 (1960).
- 5) U. Johnson, K. Tessmar, *Kolloid Z.* 168, 160 (1960).
- 6) A. Nishioka, H. Watanabe, I. Yamaguchi and H. Shimizu, *J. Polymer Sci.* 45, 232 (1960).
- 7) 渡辺, 阿部, 園, 西岡, 国際高分子化学会議, モスクワ, 6 月 (1960).
- 8) U. Baumann, H. Schreiber, K. Tessmar, *Makromol. Chem.* 36, 81 (1960).
- 9) 阿部, 渡辺, 園, 高分子講演会, 神戸, 6 月 (1960).

によってトルエン溶液中で重合した PMMA をそれぞれ選んだ。前者は赤外線スペクトルおよび 3% クロロホルム溶液の核磁気共鳴スペクトルの結果より 100% の I 部分よりなる重合体と考えても差支えないと思われる。一方後者は同様に核磁気共鳴スペクトルの結果より 85% の S 部分と 1.6% の I 部分と 13.4% の D 部分よりなる重合体であった。したがってこの 2 種の標準試料の前者を A g, 後者を B g の割合で混合した混合物中の S% と I% はそれぞれ $S = 0.85B \times 100 / (A+B)$, $I = (0.016B + A) / (A+B) \times 100$ の各式で表わされる。

次に混合物の膜の赤外線スペクトルから D_{1068}/D_{1398} と D_{749}/D_{757} を計算し、上記の S% と D_{1068}/D_{1398} および I% と D_{749}/D_{757} の関連性を図 1 にそれぞれ示した。

この syndiotactic PMMA の標準試料の実際の S% の値は赤外線スペクトルからは求められない。もしこの試料を 100% と仮定すると、更に低温で重合した PMMA は D_{1068}/D_{1398} が標準試料の D_{1068}/D_{1398} よりも大きくなり S% が 100% 以上になる。更にある試料の S% を求めるときにこの試料の実際の値との誤差が大きくなる。したがって、標準試料の S% と I% とを核磁気共鳴スペクトルより求めて図 1 をつくり、任意の試料の赤外線スペクトルより D_{1068}/D_{1398} と D_{749}/D_{757} とを計算し、これらの吸光度比と図 1 よりその試料の S% と I% とを求めた。また D% は赤外線スペクトルより直接求め得なかったもので、 $100\% - (S\% + I\%)$ として算出した。このようにして図 1 を利用し赤外線スペクトルより求めた S%, I% および D% の値と、溶液の核磁気共鳴スペクトルより直接求めた値との比較は、トルエン溶液重合した試料について後で報告する。

3.2 塊状重合の重合率による立体規則性の変化

重合時間を変えることによって異なった重合率の重合体を得た。この重合結果と重合体の D_{1068}/D_{1398} と D_{749}/D_{757} の値を表 1 に示した。この表の D_{1068}/D_{1398} および D_{749}/D_{757} の値と図 1 より重合体中の S%, I% および D% を求め、重合率に対する依存性を図 2 に示した。また重合時間-重合率の関係を図 2 の点線で示した。

重合率は 20% 以内では重合時間に対して 1 次増加しており、この範囲の重合率では、重合体の S%, I% および D% はそれぞれ重合率によらず一定といえる。しかし、重合率が重合時間に対して急激に上昇するゲル効果の現れるところから、重合体の S%, I% および D% はいずれも変化する。すなわち S% は減少し、I% と D% とは増加する。しかし、重合の末期になると S% は

図 1 検量曲線

図 2 塊状重合の重合率による S%, I% および D% の変化

—○— S% —△— I% —▽— D%
...×... 重合時間-重合率の関係

表 1 塊状重合の重合率による D_{1068}/D_{1398} と D_{749}/D_{757} の値

重合時間 (min)	重合率 (%)	D_{1068}/D_{1398}	D_{749}/D_{757}
30	3.96	0.805	2.24
40	5.24	0.785	2.23
90	12.05	0.796	2.28
120	16.75	0.808	2.21
150	25.50	0.800	2.19
180	34.21	0.783	2.27
210	71.45	0.670	2.13
300	91.15	0.706	2.13
360	92.74	0.714	2.03

B.P.O. 0.05 g, MMA 10 cc, 重合温度 60°C

表 2 塊状重合の重合温度による重合結果

B.P.O. (g)	重合温度 (°C)	重合時間 (min)	重合率 (%)	D_{1068}/D_{1398}	D_{749}/D_{757}
0.05	30	247	7.52	0.855	2.36
"	40	162	11.59	0.820	2.35
"	50	122	14.29	0.809	2.21
"	60	68	20.68	0.780	2.20
"	70	30	15.09	0.746	2.12
0	100	126	2.11	0.695	2.14
"	120	60	6.80	0.641	2.05
"	140	35	7.04	0.621	2.03

MMA 10.0 cc

若干増加する傾向を示す。重合温度が 60°C 以外の場合にも、ゲル効果が現われる重合率において重合体の立体規則性は重合率によって影響を受け、60°C の場合と同様に S% が少なくなり I% と D% が多くなると考えられる。

3.3 塊状重合の重合温度による立体規則性の変化

ゲル効果が現われる前では重合体の立体規則性は重合率によって変わらないと見なされる。したがってゲル効果が現われる前で重合を中止した。この重合結果と重合体の D_{1068}/D_{1398} と D_{749}/D_{757} の値とを表 2 に示した。また前と同様に重合体の S%, I% および D% を求めこれらの重合温度依存性を図 3 に示した。

Bovey と Tiers⁴⁾ はラジカル重合によって得られた PMMA の S%, I% および D% は一つのパラメーター β によって次のように表わされることを示した。

$$S/100 = \beta^2, \quad I/100 = (1-\beta)^2, \quad D/100 = 2\beta(1-\beta) \quad (1)$$

ここでパラメーター β は単量体が syndiotactic に付加する確率である。これらの関係を図示すると図 4 の 3 本の曲線として表わされる。したがって、S/100 は曲線 1 の上にあり、I/100 は曲線 3 の上にあり、また D/100 は曲線 2 の上にある。

図3 重合温度によるS%, I% および D% の変化

塊状重合 —○— S% —△— D% —▽— I%
 乳化重合 —●— S% —▲— D% —▼— I%

図5 $\log \beta - \log(1-\beta)$ と $1/T$ との関係

—○— 塊状重合 —●— 乳化重合

図4 β と S/100, I/100 および D/100 との関係

1: S/100, 2: D/100, 3: I/100

上の図は β が 0 から 1.0 までの全域にわたる β と S/100, I/100, D/100 の関係を示したものであり、下の図は上の図の点線内を横に拡大したものである。

○印 塊状重合体, ●印 乳化重合体

$$\beta = \sqrt{S/100}, \quad 1-\beta = 1 - \sqrt{S/100} \quad (2)$$

また β と $(1-\beta)$ との比は次の式で表わされる¹⁰⁾。

$$\frac{\beta}{1-\beta} = A e^{-(E_s - E_i)/RT} \quad (3)$$

ここで A は一定, E_s および E_i はそれぞれ syndiotactic および isotactic に付加する活性化エネルギーである。また (2) 式を (3) 式に代入して常用対数に直すと、

$$\log \sqrt{\frac{S}{100}} - \log \left(1 - \sqrt{\frac{S}{100}} \right) = \log A - \frac{E_s - E_i}{4.61} \times \frac{1}{T} \quad (4)$$

(4) 式を使用して、重合体の S% と $1/T$ との関係を図示すると図5となる。この図より塊状重合の場合の $-(E_s - E_i)$ を求めると 1.38 kcal となる。

この値を (4) 式に代入し、 $\log A$ を計算し整理すると次の式を得る。

$$\log \sqrt{\frac{S}{100}} - \log \left(1 - \sqrt{\frac{S}{100}} \right) = -0.26 + 0.30 \times 10^3 \times 1/T \quad (5)$$

10) J. W. L. Fohdham, J. Polymer Sci. 39, 321 (1959).

図6 実験式より求めた塊状重合における重合温度と S%, I% および D% との関係

(5) 式は塊状重合した場合の重合温度と重合体中の S% との間の実験式である。この関係を図示すると図6の曲線 S となる。また S% が決まれば、(1) 式より I% と D% とが算出されるので、重合温度と I% および D% との関係も図6の曲線 I および D のように図示される。

この図より、任意の重合温度で得られた重合体の S%, I% および D% をそれぞれ求めることができる。逆にある S% の重合体を得るには重合温度を何度にして重合すればよいか分かる。たとえば 90°C での重合体の立体構造は S=62%, I=4% および D=34% の各成分よりなり、逆に S=80% の重合体を得るには -20°C で重合すればよいことになる。

3.4 乳化重合体の立体規則性の重合率および重合温度依存性
 0°C より 50°C までの重合温度範囲内の重合結果と重合体の

表3 乳化重合の重合結果

重合温度 (°C)	重合時間 (min)	重合率 (%)	D_{1063}/D_{1393}	D_{749}/D_{757}
0	540	71.64	0.964	2.57
"	362	4.66	1.000	2.43
10	219	77.97	0.907	2.30
"	80	8.82	0.923	2.45
20	110	98.64	0.851	2.30
"	35	16.20	0.873	2.23
40	49	98.07	0.814	2.38
"	35	83.49	0.809	2.27
"	22	29.70	0.820	2.24
"	11	0.76	0.834	2.26
50	14	97.66	0.782	2.14
"	9	76.03	0.796	2.10
"	35	98.83	0.790	2.23
"	5	13.78	0.791	2.13

K.P.S. 0.10 g, NaHSO₃ 0.025 g, 0.5% モノデン水溶液 20 cc, MMA 10 cc

D_{1063}/D_{1393} および D_{749}/D_{767} の値を表3に示した。この表より、各重合温度での低重合率と高重合率の重合体の各吸光度比の値はほとんど同じであり、塊状重合の場合のように $S\%$, $I\%$ および $D\%$ は重合率によって大きな変化を受けないことがわかる。

重合温度を変えて得られた重合体の $S\%$ と $I\%$ とを求め、更に $D\%$ を計算し、これら三つの値の重合温度依存性を図3に示した。乳化重合の場合にも重合温度が上昇すると、 $S\%$ が減少し $I\%$ と $D\%$ とは増加する。ここで塊状重合と乳化重合との重合体の $S\%$, $I\%$ および $D\%$ を各温度について比較すると、ほとんど同じ値である。したがって、塊状重合と乳化重合において、乳化重合によって特に立体規則性が異なる重合体は得られない。

乳化重合体の $S/100$, $I/100$ および $D/100$ の値が(1)式を満足しているかを確認するために、これらの値を図4に入れた。大体各々の曲線の上にあると考えられる。したがって、乳化重合によって得られた重合体の立体規則性は(1)式を満足しながら、重合温度が上昇すると $S\%$ が減少する方向に変化する。

前と同様に β を計算し、 $\log \beta - \log(1-\beta)$ と $1/T$ との関係を図5に示した。またこの図より乳化重合の場合の $-(E_0 - E_1)$ の値は 1.44 kcal である。この値を(4)式に代入し $S\%$ と $1/T$ との実験式を求めると(6)式のようになる。

$$\log \sqrt{\frac{S}{100}} - \log \left(1 - \sqrt{\frac{S}{100}} \right) = -0.30 + 0.31 \times 10^3 \times \frac{1}{T} \quad (6)$$

この式より $S\%$ と重合温度との関係を図示すると図7の曲線 S になり、更に $I\%$ および $D\%$ と重合温度との関係を示すと曲線 I と D になる。したがってこの図を使用すると乳化重合における重合温度と $S\%$, $I\%$ および $D\%$ の関係を求め得る。

4 結 語

syndioactic と isotactic PMMA の標準試料の $S\%$, $I\%$ および $D\%$ をクロロホルム溶液の核磁気共鳴スペクトルより求め、これらの値を採用して、赤外線スペクトルにより $S\%$, $I\%$ およ

図7 実験式より求めた乳化重合における重合温度と $S\%$, $I\%$ および $D\%$ との関係

び $D\%$ を求めることを試みた。

この方法によりラジカル触媒で塊状重合および乳化重合によって得られた重合体の $S\%$, $I\%$ および $D\%$ を求めると、これらの相互の間には Bovey と Tiers によって提出された式をほぼ満足することがわかった。またこれらの値は塊状重合の場合は重合率によって異なるが乳化重合の場合は変化しない。更に重合温度が上昇すると、両重合方法による場合とも $S\%$ が減少し $I\%$ と $D\%$ とは増加する。

重合温度の逆数と $S\%$ との間の実験式を求め、この式を使用して $S\%$ と重合温度との関係をかなり広い温度範囲にわたって図示した。乳化重合と塊状重合を比較すると、各重合温度においてほとんど同じ $S\%$, $I\%$ および $D\%$ を示す。このことは二つの重合機構に本質的な差異がないという一つの証拠を提供している。

本研究を行なうに当り、御指導頂きました西岡篤夫室長、核磁気共鳴スペクトルより標準試料の $S\%$, $I\%$ および $D\%$ を求めて頂いた当研究所の加藤氏、実験に協力して頂いた園靖之助氏に感謝致します。