ポリアクリル酸ブチルエステルおよびポリアクリル酸 アルキルチオールエステルの結晶構造

(昭和39年7月23日受理)

和 才 剛・古 川 淳 二・川 崎 明 裕*

結晶性ポリアクリル酸-イソブチルエステル, -*sec*-ブチルエステル, -*tert*-ブチルエステルおよび結晶性ポリアクリル酸-*n*-プロピルチオールエステル, -イソプロピルチオールエステル, *n*-ブチルチオールエステル, -イソブチルチオールエステル, -*sec*-ブチルチオールエステル, -*tert*-ブチルチオールエステルは -78°C でストロンチウム亜鉛テトラエチルのような不均一性アニオン重合触媒を用いて, それぞれのモノマーを重合することにより得られる。アクリル酸-*n*-ブチル-エステル, エチルチオールエステルはこのような不均一性アニオン重合によっても, 生成したポリマーはそれぞれ X 線的に非晶性である。しかし, ラジカル重合で得られる通常の非晶性ポリマーの赤外吸収スペクトルとはいちじるしく異なっている。アニオン重合で得られたポリアクリル酸-*n*-ブチルエステルを加水分解して得られる。ポリアクリル酸は X 線的に結晶性となるが, ラジカル重合のポリマーを加水分解したポリアクリル酸は非晶性であった。

結晶性ポリアクリル酸エステルの繊維周期は $6.4\sim 6.5\text{ \AA}$ であり, このことは, これらのポリマーがいずれも 3_1 らせん構造 (内部回転角は $\tau_{12}=180^{\circ}$, $\tau_{21}=-60^{\circ}$) のアイソタクチック構造を有していることを示すものである。結晶性ポリアクリル酸 *n*-プロピルチオールエステルには結晶多形が存在する。

ポリアクリル酸-*tert*-ブチルエステル, -*sec*-ブチルチオールエステル, -イソプロピルチオールエステルの結晶構造は空間群 $P3_1$ の三方晶系に属し, ポリアクリル酸イソブチルエステルの結晶構造は斜方晶系に属するが, 空間群は一義的に決定することはできなかった。ポリアクリル酸-*sec*-ブチルエステル, -イソブチルチオールエステル, -*n*-プロピルチオールエステルは空間群 Pb の単斜晶系に属する結晶構造をもっている。

1 緒 言

近年, アクリル酸エステルの立体特異性重合は Miller^{1,2)}, Garret³⁾ によって試みられてきた。Miller らはリチウム金属および有機リチウム化合物を触媒として, 結晶性ポリアクリル酸-*tert*-ブチルエステルの合成を行ない, また, Garret らは臭化フェニルマグネシウムを用いて, ポリアクリル酸-*tert*-ブチルエステル, -*sec*-ブチルエステル, -イソプロピルエステル等の α -分岐をもつエステル基のあるものの立体特異性重合に成功したことを報告している。

榎本^{4,5)}, 中山⁶⁾が, 一連のアクリル酸ブチルエステルおよびアクリル酸アルキルチオールエステルの置換基の構造の順次変わって行くモノマーについて, 立体特異性重合を均一性および不均一性の有機金属化合物を用いて試み, 結晶性ポリマーを得ることに成功したので, 著者らは, これら結晶性ポリマーの構造を決定しようと試みた。

結晶性ポリアクリル酸-*tert*-ブチルエステルの結晶構造の解析は Natta⁷⁾ によって行なわれ, 結晶構造だけが図示されている。しかし, そのほかのポリマーについては分子構造および結晶構造

はいずれも決定されていない。

榎本^{4,5)}はポリアクリル酸 *n*-ブチルエステルの X 線的に結晶性を示すポリマーを得ることはできなかったが, 有機ストロンチウム (またはカルシウム) 化合物を用いて, 立体規則性であると考えられるポリマーを合成し, このポリマーを加水分解してポリアクリル酸にすると結晶性になることをたしかめている。

アクリル酸ブチルエステルの重合^{4,5)} およびアクリル酸アルキルチオールエステルの重合⁶⁾ についての詳しい報告はすでに行なった。また, これらのポリマーの赤外吸収スペクトルについてもすでに報告⁸⁻¹¹⁾したので, 本報ではこれら結晶性ポリマーの構造について述べる。

2 実験方法

2.1 重合方法

内容量約 20 ml の十分窒素置換された試験管中にモノマー, および溶剤 (ヘキサンまたはトルエン) をしこんだ後, 所定温度 (-78°C) に保ち, 乾燥窒素気流下で触媒を添加し, 直ちに溶封し, 一定時間 (24~48 時間), -78°C に保ち静置した。重合後, 重合管を開封し, 内容物を 10~20 倍量の塩酸性メタノール・アセトン・水 (2:1:1) の混合溶剤中に投じて重合物を沈殿させた。

2.2 ポリマーの精製および分別

ポリマーをクロロホルムにとかし, メタノール・アセトン・水混液に再沈殿させ, 50°C で恒量まで減圧乾燥した。熱アセトンあるいは冷アセトン不溶部のあるポリマーは, それぞれアセトン

* Go WASAI, Junji FURUKAWA, Akihiro KAWASAKI 京都大学工学部合成化学教室: 京都市左京区吉田。

- 1) M. L. Miller, C. E. Rauhut, *J. Am. Chem. Soc.* 80, 4115 (1958).
- 2) M. L. Miller, C. E. Rauhut, *J. Polymer Sci.* 38, 63 (1959).
- 3) B. S. Garret, W. E. Goode, et al., *J. Am. Chem. Soc.* 81, 1007 (1959).
- 4) J. Furukawa, T. Tsuruta, T. Makimoto, *Makromol. Chem.* 42, 165 (1960).
- 5) 榎本, 鶴田, 古川, 和才, 工化 65, 279 (1962).
- 6) Y. Nakayama, T. Tsuruta, J. Furukawa, A. Kawasaki, G. Wasai, *Makromol. Chem.* 43, 76 (1961).
- 7) G. Natta, *ibid.* 35, 94 (1960).

- 8) A. Kawasaki, J. Furukawa, T. Tsuruta, G. Wasai, T. Makimoto, *ibid.* 49, 76 (1961).
- 9) A. Kawasaki, J. Furukawa, T. Tsuruta, Y. Nakayama, G. Wasai, *ibid.* 49, 112 (1961).
- 10) A. Kawasaki et al., *ibid.* 49, 136 (1961).
- 11) A. Kawasaki et al., *ibid.* 49, 153 (1961).

による熱抽出あるいは冷抽出によって分別した。

2.3 X線および赤外吸収スペクトル用試料の作成

ポリマーの立体規則性、ないしは結晶性についてX線回折および赤外吸収スペクトルを用いて検討した。X線回折はそれぞれ次のような処理をほどこした試料について測定した。

n-ブチルエステルおよびイソブチルエステルは冷延伸したもの、*sec*-ブチルエステルは冷延伸後、60°Cで1時間熱処理し、*tert*-ブチルエステルは170°Cで熱延伸後、120°Cで1時間熱処理したものを、*sec*-ブチルチオールエステルは冷延伸後、80°Cで1時間熱処理し、イソブチルチオールエステルは冷延伸後、70°Cで1時間熱処理したもの、イソプロピルチオールエステルは熱延伸後90°Cで1時間熱処理したものを使用した。最後に*n*-プロピルチオールエステルは熱アセトン可溶であるが結晶性を示し、クロロホルム溶液からフィルムを作る際、溶剤の蒸発速度の大小により透明ゴム状フィルムと不透明な固いフィルムができる。両者とも熱延伸後60°Cで1時間熱処理を行なった試料と、透明ゴム状フィルムの冷延伸をしたフィルムの両者を試料とした。なお延伸率は200~300%である。赤外吸収スペクトルはクロロホルム溶液よりフィルムを作って、未処理または膨潤、熱処理等の処理をほどこした試料について測定した。測定はいずれも室温で行なった。

ポリマーの加水分解によるポリアクリル酸を得るには、アセトン可溶部のポリマーの場合は、アルカリ加水分解、アセトン不溶部の場合はクロロホルム溶液で加水分解とアルカリ加水分解とを併用した。生成したポリアクリル酸ナトリウムをイオン交換樹脂(IR 120)、あるいは大過剰の濃塩酸でポリアクリル酸とした後、精製し、室温、減圧で恒量まで乾燥した。このポリマーをフィルムまたは、粉末状でX線回折および赤外吸収スペクトルを測定し、ポリマーの結晶性を検討するとともに加水分解の完全におこっていることをたしかめた。

3 結果および考察

3.1 結晶性ポリアクリル酸ブチルエステルおよび結晶性ポリアクリル酸アルキルチオールエステルのX線回折

結晶性ポリアクリル酸ブチルエステルはいずれも冷アセトン不溶であり、その融点はラジカル重合で得られた非晶性のものと比べ、かなり高い。アセトン不溶部のX線粉末写真の網面間隔と比較強度を表1に示す。

表1 結晶性ポリアクリル酸ブチルエステルの主な網面間隔と比較強度

<i>tert</i> -ブチルエステル			<i>sec</i> -ブチルエステル			イソブチルエステル		
2 θ	<i>d</i> (Å)	強度	2 θ	<i>d</i> (Å)	強度	2 θ	<i>d</i> (Å)	強度
9°52'	8.96	v. s.	9°52'	8.96	v. s.	8°4'	10.96	s.
16°52'	5.25	s.	14°36'	6.06	w.	9°55'	8.92	m.
19°48'	4.48	m.	17°18'	5.13	s.	19°44'	4.50	s.
			20°26'	4.35	m.	28°10'	3.17	m.

表2 結晶性ポリアクリル酸アルキルチオールエステルの網面間隔と強度

<i>tert</i> -ブチルチオールエステル			<i>sec</i> -ブチルチオールエステル			イソブチルチオールエステル			<i>n</i> -ブチルチオールエステル			イソプロピルチオールエステル			<i>n</i> -プロピルチオールエステル タイプ I			<i>n</i> -プロピルチオールエステル タイプ II		
2 θ	<i>d</i> (Å)	強度	2 θ	<i>d</i> (Å)	強度	2 θ	<i>d</i> (Å)	強度	2 θ	<i>d</i> (Å)	強度	2 θ	<i>d</i> (Å)	強度	2 θ	<i>d</i> (Å)	強度	2 θ	<i>d</i> (Å)	強度
9°47'	8.99	s.	9°10'	9.65	s.	8°52'	9.97	s.	6°47'	13.00	v. s.	9°56'	8.90	s.	9°30'	9.31	v. s.	7°6'	12.45	s.
17°2'	5.20	s.	16°14'	5.46	s.	14°30'	6.10	w.	17°14'	5.14	s.	17°6'	5.19	s.	14°24'	6.15	w.	17°11'	5.16	s.
19°26'	4.57	w.	18°26'	4.82	m.	15°32'	5.71	m.	20°34'	4.31	m. s.	19°58'	4.45	m.	16°22'	5.40	w.	27°55'	3.20	m.
						19°8'	4.64	m.	28°50'	3.09	w.				19°6'	4.65	s.			
															28°48'	3.10	m. s.			

結晶性ポリアクリル酸アルキルチオールエステルのうちポリアクリル酸 *n*-ブチルチオールエステル、およびポリアクリル酸 *n*-プロピルチオールエステルを除き、ほかのものはすべてアセトン不溶部が結晶性であり、可溶部は非晶性である。ポリアクリル酸 *n*-プロピルチオールエステルはアセトン可溶部でさえ高い結晶性を示し、クロロホルムからフィルムを作る際の溶剤の蒸発速度を変えることにより、異なった結晶形を有すると思われる2種類のX線図が得られる。

クロロホルムの蒸発速度を大きくすると、透明なゴム状フィルムが得られる。一方、蒸発速度を小さくすると、不透明な固いフィルムが得られる。前者をタイプII、後者をタイプIとすると、タイプIIを60°Cで熱処理を行なったり、熱延伸や冷延伸を行なうとタイプIへ転移することがわかった。それゆえ、タイプIIは準安定な結晶形を一時的に保持していて、熱処理や延伸により安定なタイプIの結晶形へ転移するものと考えられる。

図1 結晶性ポリアクリル酸 *n*-プロピルチオールエステルのタイプIのX線図

図2 結晶性ポリアクリル酸 *n*-プロピルチオールエステルのタイプIIのX線図

図3 結晶性ポリアクリル酸 *tert*-ブチルチオールエステルのX線図

図4 結晶性ポリアクリル酸 *n*-ブチルチオールエステルのX線図

図 1 に結晶性ポリアクリル酸 *n*-プロピルチオールエステルのタイプ I の X 線図を示し、図 2 には準安定な結晶形を持つタイプ II の X 線図を示す。

表 2 には結晶性ポリアクリル酸アルキルチオールエステルの X 線回折図のおもな網面間隔と比較強度を示す。

図 3 および図 4 に結晶性ポリアクリル酸 *tert*-ブチルチオールエステル、および結晶性ポリアクリル酸 *n*-ブチルチオールエステルの X 線写真を示す。

3.2 ポリアクリル酸ブチルエステルおよびポリアクリル酸アルキルチオールエステルの赤外吸収スペクトル

図 5~8 にはポリアクリル酸ブチルエステルのラジカル重合で得たポリマーと、アニオン重合で生成したポリマーの赤外吸収スペクトルを示した。図 9~17 はアクリル酸アルキルチオールエステルの非晶性ポリマーと結晶性ポリマーの赤外吸収スペクトルの対照を示したものである。なお、図 12 はポリアクリル酸 *n*-プロピルチオールエステルのタイプ I と、タイプ II とを比較したものである。タイプ I も II もともに X 線的に結晶性であり、さきに示したように粉末写真の網面間隔は異なっている。両者の赤外吸収スペクトルは非常に異なっている。このことは、赤外吸収スペクトルの吸収バンドが分子間相互作用を無視できるか非常に小さいものであるとすると、このような大きな相違は分子構造は同一で

あるが、分子鎖の充填の異なった結晶多形と考えることは困難となるので、X 線回折の結果異なった網面間隔を与えることや、赤外吸収スペクトルの大きな相違は分子構造の相違を示すものと考えられる。後述するように、タイプ 1 の分子構造は 3_1 らせん構造であるので、タイプ II はその他の構造 (例えば、 7_2 らせんや 4_1 らせん構造) を保持して、熱処理や延伸により、より安定な 3_1 らせん構造のタイプ I へ転移するのであろう。

さらに、ポリアクリル酸 *n*-ブチルエステルはアニオン重合で得られたものでも、X 線的にラジカル重合で得られたものと同様、

図 7 ポリアクリル酸イソブチルエステルの赤外吸収スペクトル

—: 結晶性 : 非晶性

図 8 ポリアクリル酸 *n*-ブチルエステルの赤外吸収スペクトル

—: 立体的規則性 (アニオン重合) : 非晶性 (ラジカル重合)

図 5 ポリアクリル酸 *tert*-ブチルエステルの赤外吸収スペクトル

—: 結晶性 : 非晶性

図 6 ポリアクリル酸 *sec*-ブチルエステルの赤外吸収スペクトル

—: 結晶性 : 非晶性

図 9 非晶性ポリアクリル酸エチルチオールエステルの赤外吸収スペクトル

非晶性であるが、赤外吸収スペクトルはほかのポリアクリル酸 *tert*-, *sec*-, イソブチルエステルと同様に非常に異なっている。従って、このポリアクリル酸 *n*-ブチルエステルも立体規則性を有しているのであるが、なんらかの原因で結晶化するにはいたっていないのではないかと思われる。その理由として次のようなこ

とが考えられる。

(1) アイソタクチックポリパラヨウ素スチレン¹²⁾と同様、直鎖状の *n*-ブチル基のために結晶格子をつくりにくく、ほかの 3

図 10 ポリアクリル酸 *n*-ブチルチオールエステルの赤外吸収スペクトル

——：結晶性 (タイプ I) ：非晶性

図 11 ポリアクリル酸 *n*-ブチルチオールエステルの赤外吸収スペクトル

——：結晶性 (タイプ II) ：非晶性

図 12 結晶性ポリアクリル酸 *n*-ブチルチオールエステルの赤外吸収スペクトル

——：タイプ I ：タイプ II

図 13 ポリアクリル酸イソプロピルチオールエステルの赤外吸収スペクトル

——：結晶性 ：非晶性

図 14 ポリアクリル酸 *n*-ブチルチオールエステルの赤外吸収スペクトル

——：結晶性 ：非晶性

図 15 ポリアクリル酸イソブチルチオールエステルの赤外吸収スペクトル

——：結晶性 ：非晶性

12) D. Braun, *J. Polymer Sci.* 40, 578 (1959).

種の結晶性ポリアクリル酸ブチルエステルと同程度の規則性をもっているにもかかわらず結晶化しない。

(2) *n*-ブチルエステルの場合には、ほかの3種のブチルエステルと同条件で重合しても規則性のより劣っているポリマーしか

得られない。

しかし、いずれにせよ *n*-ポリブチルエステルもかなりの立体規則性を有していることは赤外吸収スペクトルの比較から十分推測できるので、その点を確認するために、より結晶化しやすいと

図 16 ポリアクリル酸 *sec*-ブチルチオールエステルの赤外吸収スペクトル

— : 結晶性 : 非晶性

図 17 ポリアクリル酸 *tert*-ブチルチオールエステルの赤外吸収スペクトル

— : 結晶性 : 非晶性

図 18 ポリアクリル酸 *tert*-ブチルエステルのX線繊維写真

図 19 ポリアクリル酸 *sec*-ブチルエステルのX線繊維写真

図 20 ポリアクリル酸イソブチルエステルのX線繊維写真

図 21 ポリアクリル酸 *n*-プロピルチオールエステルのX線繊維写真

図 22 ポリアクリル酸イソプロピルチオールエステルのX線繊維写真

図 23 ポリアクリル酸 *sec*-ブチルチオールエステルのX線繊維写真

考えられるポリアクリル酸の形にして、そのX線の性質を調べ、ほかのポリブチルエステルから得られたポリアクリル酸と比較検討した。ポリアクリル酸ブチルエステルおよびポリアクリル酸アルキルチオールエステルの赤外吸収スペクトルの詳しい解析は別報⁸⁻¹¹⁾を参照されたい。

3.3 ポリアクリル酸ブチルエステルおよびポリアクリル酸アルキルチオールエステルのX線繊維写真

冷アセトンおよび熱アセトン不溶部のポリアクリル酸ブチルエステル、およびポリアクリル酸アルキルチオールエステルを冷延伸または熱延伸後、それぞれのポリマーを熱処理し、Cu-K α 線で40 kV, 15 mAで40分間露出して得られた繊維写真を図18~24に示す。図から明かなように、図18の*tert*-ブチルエステル、図22のイソプロピルチオールエステルおよび図23の*sec*-ブチルチオールエステルのX線繊維写真はよく似ており、同じ結晶構造を有しているものと考えられる。

また、図19の*sec*-ブチルエステル、図21の*n*-プロピルチオールエステルおよび図24のイソブチルチオールエステルの繊維写真もよく似ており、この3種のポリマーは同じ結晶構造を有するものと思われる。最後に図20のイソブチルエステルだけは上述の2種に分類できる写真とは異なっており、別の結晶構造を持っているものと考えられる。

図24 ポリアクリル酸イソブチルチオールエステルのX線繊維写真

3.3.1 ポリアクリル酸-*tert*-ブチル、-イソプロピルチオール、-*sec*-ブチルチオールエステルの網面間隔およびミラー指数 各回折点の網面間隔およびSauterの解析法による指数付けは表3のようになる。繊維写真の第1層線上の回折点および傾角写真の子午線上回折点(003)より求めた主鎖軸に沿う周期 c を求めると次のようになる。

ポリアクリル酸 *tert*-ブチルエステル $c=6.48 \text{ \AA}$ 、ポリアクリル酸イソプロピルチオールエステル $c=6.42 \text{ \AA}$ およびポリアクリル酸 *sec*-ブチルチオールエステル $c=6.45 \text{ \AA}$ である。

表3における最後の項のミラー指数(hkl)は図25に示したようなポリアクリル酸 *tert*-ブチルエステルの逆格子より求めたものである。

ポリアクリル酸 *tert*-ブチルエステルのすべての回折点は、格子定数 $a=8.96 \text{ \AA}$ 、 $c=6.48 \text{ \AA}$ および $\gamma=120^\circ$ の三方晶系として満足する。同様にポリアクリル酸イソプロピルチオールエステル

表3 ポリアクリル酸-*tert*-ブチル、-イソプロピルチオール、-*sec*-ブチルチオールエステルの網面間隔およびミラー指数

回折点	<i>tert</i> -ブチル エステル		イソプロピルチオ ールエステル		<i>sec</i> -ブチルチオ ールエステル		(hkl)
	$\sin \theta$	$d(\text{\AA})$	$\sin \theta$	$d(\text{\AA})$	$\sin \theta$	$d(\text{\AA})$	
A	0.086 ₀	8.96	0.086 ₀	8.90	0.079 ₀	9.65	(100)(010)
B	0.146 ₇	5.25	0.148 ₇	5.19	0.141 ₂	5.46	(110)
C	0.171 ₀	4.48	0.173 ₃	4.45	0.160 ₁	4.82	(200)(020)
D	0.146 ₇	5.25	0.148 ₇	5.19	0.141 ₂	5.46	(101)(011)

図25 ポリアクリル酸 *tert*-ブチルエステルの逆格子

図中 $A^*B^*C^*$ ……は回折像の逆格子座標である

は単位格子定数 $a=8.90 \text{ \AA}$ 、 $c=6.42 \text{ \AA}$ および $\gamma=120^\circ$ 、ポリアクリル酸 *sec*-ブチルチオールエステルは $a=9.65 \text{ \AA}$ 、 $c=6.45 \text{ \AA}$ および $\gamma=120^\circ$ の三方晶系として満足する。消滅則は(00 l)； $l=3n$ のみが観測され、その他の(hkl)には消滅則は存在しない。これらの結果から、Natta⁷⁾がポリアクリル酸 *tert*-ブチルエステルの構造を図示したものと同じ結果が得られ、空間群は $P3_1$ のみが可能となる。

一般に高分子は右まきと左まきの主鎖が存在していて、多くの場合、単位格子中にその数は同数だけ存在しているのであるが、この3種のポリマーは右まき、または左まきのものばかりから単位格子が構成されている特殊な場合に於てはまる。

後述するように分子構造を 3_1 らせんのアイソタクチック構造とすると、単位格子中には3個のモノマー単位が含まれることになり計算された密度は次のようになる。

ポリアクリル酸 *tert*-ブチルエステル、 $\rho_{cal}=1.415 \text{ g/cm}^3$ 、ポリアクリル酸イソプロピルチオールエステル $\rho_{cal}=1.471 \text{ g/cm}^3$ 、およびポリアクリル酸 *sec*-ブチルチオールエステル $\rho_{cal}=1.379 \text{ g/cm}^3$ となり、一方、塩化重鉛水溶液での浮沈法による密度はそれぞれ、 $\rho_{obs}=1.27$ 、 $\rho_{obs}=1.31$ および $\rho_{obs}=1.24 \text{ g/cm}^3$ であった。

3.3.2 ポリアクリル酸イソブチルエステルの網面間隔およびミラー指数 回折点の指数付けは表4のようになる。繊維写真の第1および第2層線上の回折点および傾角写真の(003)より求めた主鎖軸に沿う周期は $6.42 \text{ \AA}$ である。

表4のミラー指数(hkl)は図26に示したポリアクリル酸イソブチルエステルの逆格子より求めたものである。

すべての回折点は単位格子定数 $a=21.92 \text{ \AA}$ 、 $b=8.92 \text{ \AA}$ および $\gamma=90^\circ$ の斜方晶系として満足する。消滅則としては、($h00$)； $h=2n$ および ($00l$)； $l=3n$ のみが観測され、その他の(hkl)には消滅則はない。

表4 ポリアクリル酸イソブチルの網面間隔およびミラー指数

回折点	$\sin \theta$	$d(\text{\AA})$	(hkl)	回折点	$\sin \theta$	$d(\text{\AA})$	(hkl)
A	0.070 ₀	10.96	(200)	I _a	0.140 ₀	5.48	(201)
B	0.086 ₄	8.92	(100)	I _b	0.165 ₁	4.67	(211)
C	0.171 ₀	4.48	(020)	I _c	0.186 ₂	4.14	(401)
D	0.186 ₂	4.14	(220)	II _a	0.243 ₃	3.17	(102)

回折点が強く観測でき、(001), (002) きおよび(004)は観測できない(図 28)。このことは結晶構造の空間群の対称の要素から考えても分子鎖に 3_1 らせん軸を持っていることを示すものである。さらに主鎖軸に沿う周期が $6.4 \sim 6.5 \text{ \AA}$ であることより、すでに分子構造の知られているポリプロピレンの $6.50 \text{ \AA}^{15)}$ やポリスチレン¹⁶⁾ のアイソタクチック 3_1 らせん構造と同様の構造を持っていると考えられる。 3_1 らせん構造であるので炭素-炭素結合の内部回転角は $\tau_{12}=180^\circ$ および $\tau_{21}=-60^\circ$ となる構造が、ポテンシャルエネルギーが一番小さく最も妥当であると考えられる。炭素-炭素結合の内部回転角を求める方法には二、三の式^{17,18,19)}が提出されている。著者らは宮沢¹⁷⁾の式を用いて、炭素-炭素結合の内部回転角を 180° と -60° にした際の炭素-炭素結合角(ϕ)を求めた。この際 C_1-C_2 および C_2-C_1 の結合距離をともに $1.54 \text{ \AA}$ として、 $\angle C_2-C_1-C_2$ および $\angle C_1-C_2-C_1$ はともに等しいとして求めたものである。

$$\cos(\theta/2) = \cos(\tau_{12}/2 + \tau_{21}/2) \sin^2(\phi/2) - \cos(\tau_{12}/2 - \tau_{21}/2) \cos^2(\phi/2) \quad (1)$$

$$d \sin(\theta/2) = 2\gamma \sin(\tau_{12}/2 + \tau_{21}/2) \sin^2(\phi/2) \quad (2)$$

(1) 式中の θ は次のような関係を持つものである。アイソタクチックポリアクリル酸エステルの分子構造を 3_1 らせん (n_p らせん) とすると、

$$\theta = 2\pi P/n (= 2\pi/3 = 120^\circ) \quad (3)$$

となる。

(2) 式中の d は主鎖軸に沿う一つのモノマー単位の距離であり

$$d = c/n (= c/3) \quad c; \text{繊維周期} \quad (4)$$

ポリアクリル酸エステルの分子パラメーターをポリプロピレンやポリスチレンのそれと比較すると表 6 のようになる。

表 6 中の最後の項の ρ は主鎖のらせん半径であり次式より求められたものである。

$$2\rho^2(1 - \cos\theta) + d^2 = 2\gamma^2 - 2\gamma^2 \cos\phi \quad (5)$$

代表にポリアクリル酸 n -プロピルチオールエステルを選ぶと、その分子構造の模型は図 29 のようになる。

表 6 3_1 らせんのアイソタクチックポリマーの分子パラメーター

ポリマー	$c(\text{\AA})$	$d(\text{\AA})$	θ	$\gamma(\text{\AA})$	ϕ	τ_{12}	τ_{21}	$\rho(\text{\AA})$
ポリプロピレン	6.50	2.16 ₇	120°	1.54	114°	180°	-60°	0.811
ポリスチレン	6.65	2.21 ₇	"	"	116°	"	"	0.797
ポリアクリル酸 <i>tert</i> -ブチルエステル	6.48	2.16 ₀	"	"	113°48'	"	"	0.818
ポリアクリル酸 <i>sec</i> -ブチルエステル	6.49	2.16 ₃	"	"	113°54'	"	"	0.814
ポリアクリル酸イソブチルエステル	6.42	2.14 ₀	"	"	113°	"	"	0.820
ポリアクリル酸 <i>sec</i> -ブチルチオールエステル	6.45	2.15 ₀	"	"	113°26'	"	"	0.818
ポリアクリル酸イソブチルチオールエステル	6.42	2.14 ₀	"	"	113°	"	"	0.820
ポリアクリル酸イソプロピルチオールエステル	6.42	2.14 ₀	"	"	113°	"	"	0.820
ポリアクリル酸 n -プロピルチオールエステル	6.41	2.13 ₇	"	"	112°50'	"	"	0.820

- 15) G. Natta, P. Corradini, M. Cesari, *Atti accad. nazl. Lincei Rend. Classe. Sci. fis. mat. e nat.*, 21, 365 (1956).
- 16) G. Natta, P. Corradini, I. W. Bassi, *Gazz. chim. ital.* 89, 784 (1959).
- 17) T. Miyazawa, *J. Polymer Sci.* 55, 215 (1961).
- 18) G. Natta, P. Corradini, I. W. Bassi, *ibid.* 51, 505 (1961).
- 19) T. Shimanouchi, S. Mizushima, *J. Chem. Phys.* 23, 707 (1955).

図 29 結晶状態におけるアイソタクチックポリアクリル酸 n -プロピルチオールエステルの分子構造模型

3.5 アイソタクチックポリアクリル酸エステルの結晶構造

3.5.1 ポリアクリル酸-*tert*-ブチル、-イソプロピルチオール、-*sec*-ブチルチオールエステルの結晶構造 3.3.1 で述べたように、結晶構造は三方晶系に属し、空間群は $P3_1$ であるので、単位格子には 1 本の主鎖しか含まれず、ほかのポリアクリル酸エステルの構造とは大変に異なっている。隣りあった主鎖の置換基間の距離を van der Waals 接触距離以上に保って、3 回らせんの対称を満足するように主鎖の配列を考えると、アイソタクチックポリアクリル酸 *tert*-ブチルエステルの (001) 面への最も可能な投影図は図 30 のようになる。

図 30 アイソタクチックポリアクリル酸 *tert*-ブチルエステルの分子鎖充填模型図 ((001) 面への投影図)

3.5.2 アイソタクチックポリアクリル酸イソブチルエステルの結晶構造 ポリアクリル酸イソブチルエステルの結晶構造はポリブテニルトリメチルシラン^{13,14)}の構造と一致しているように思われる。

空間群は一義的に決定できないが、分子鎖の充填を考慮してべ

図 31 アイソタクチックポリアクリル酸イソブチルエステルの分子鎖充填模型図 ((001) 面への投影図)

図 32 アイソタクチックポリアクリル酸 *n*-プロピルチオールエステルの分子鎖充填模型 ((001) 面への投影図)

ッセル関数法²⁰⁾で二、三の回折点の強度を計算して、この模型を検討したところ、満足する結晶構造として、3回らせん状分子鎖が単位格子内に2本走っている模型を得た。図 31 に (001) 面への最も可能な投影図を示す。

3・5・3 アイソタクチックポリアクリル酸-*sec*-ブチル、*n*-プロピルチオール、-イソブチルチオールエステルの結晶構造 ポリアクリル酸 *sec*-ブチルエステル、ポリアクリル酸 *n*-プロピルチオールエステルおよびポリアクリル酸イソブチルチオールエステルの3種のポリマーは単斜晶系に属し、空間群は *Pb* が対応できる。単位格子中には上方向に走る主鎖1本と下方向に走る主鎖1本の計2本を含んでいる。隣りあった主鎖の置換基間の距離を van der Waals 接触距離以上に保って、*b* 軸進面を満足するように主鎖の配列を考えると、アイソタクチックポリアクリル酸 *n*-プロピルチオールエステルの (001) 面への最も可能な投影図は図 32 のようになる。

上述したように、ポリアクリル酸ブチルエステルの分子構造はすべてアイソタクチックの 3_1 らせん構造であっても、結晶構造に3種のものが存在することは、側鎖の大きさが影響しているようである。側鎖の立体障害の一番大きいと思われる、*tert*-ブチルエステルは三方晶系であり、次に大きいと考えられる *sec*-ブチルエステルは単斜晶系であり、イソブチルエステルは斜方晶系である。ブチルエステルの中で最も立体障害の小さい *n*-ブチルエステルは分子鎖は立体規則性になっていながら結晶化していない。

このことは、アルキルチオールエステルの場合にも同様のことが考えられる。しかし、チオールエステルの場合は、イオウの方が酸素よりも立体障害が大きいこと、および電気陰性度の小さいことが考えられ、それゆえ、イソプロピルチオールエステルと *sec*-ブチルチオールエステルが三方晶系、*n*-プロピルチオールエステルとイソブチルチオールエステルが単斜晶系に属して、さきのブチルエステルと比較すると興味深い。

3・6 ポリアクリル酸 *n*-プロピルチオールエステルの構造因子の計算

上述したポリアクリル酸 *n*-プロピルチオールエステルの結晶構造が妥当なものであるかどうかを検討するために、模型の原子座標を求め、その原子座標から構造因子を計算し、実測値と比較検討をした。実測値と計算値との強弱関係はかなりよい一致をみたので、この結晶構造は一応妥当なものであると思われる。

空間群を *Pb* とすると、構造因子²¹⁾は次式のようにになる。

$$|F(hkl)| = |\sum f_r A| + |\sum f_r B| \quad (6)$$

$$A = 2 \cos 2\pi \left(hx + ky + \frac{k}{4} \right) \cos 2\pi \left(lz - \frac{k}{4} \right) \quad (7)$$

$$B = 2 \sin 2\pi \left(hx + ky + \frac{k}{4} \right) \cos 2\pi \left(lz - \frac{k}{4} \right) \quad (8)$$

変形された温度因子には $B = 15 \text{ Å}^2$ を用いた。

表 7 には原子座標を示した。構造因子 $|F(hkl)|$ と実測値の強弱との比較は表 8 のようになる。

3・7 加水分解によるポリアクリル酸の性質

図 33 は結晶性ポリアクリル酸イソブチルチオールを加水分解して得た結晶性ポリアクリル酸の X 線回折像である。ストロンチウム亜鉛触媒で生成したポリアクリル酸 *n*-ブチルチオールは X 線的に非晶性である。これを

表 7 ポリアクリル酸 *n*-プロピルチオールエステルの原子座標

原子	x	y	z	原子	x	y	z
C ₀	0.500	0.202	-0.781	S ₁	0.816	0.373	-0.245
C ₀ ¹	0.500	0.202	-0.547	C ₁ ³	0.892	0.458	-0.136
C ₀ ²	0.580	0.169	-0.453	C ₁ ⁴	1.054	0.458	-0.253
O ₀	0.687	0.188	-0.328	C ₁ ⁵	1.071	0.530	-0.167
S ₀	0.440	0.092	-0.578	C ₂	0.408	0.250	-0.114
C ₀ ³	0.521	0.051	-0.469	C ₂ ¹	0.408	0.250	0.120
C ₀ ⁴	0.424	0	-0.586	C ₂ ²	0.263	0.212	0.214
C ₀ ⁵	0.500	-0.032	-0.500	O ₂	0.183	0.158	0.339
C ₁	0.591	0.295	-0.448	S ₂	0.247	0.277	0.089
C ₁ ¹	0.591	0.295	-0.214	C ₂ ³	0.086	0.237	0.198
C ₁ ²	0.661	0.369	-0.120	C ₂ ⁴	0.075	0.279	0.081
O ₁	0.623	0.407	0.005	C ₂ ⁵	-0.062	0.247	0.167

表 8 ポリアクリル酸 *n*-プロピルチオールエステルの構造因子と実測強度の比較

回折点	(h k l)	sin θ/λ	F(hkl)	実測値
A	(020)(100)(120)	0.053 ₇	(44+3), (73+12), (41+6)	s.
B	(120)(220)(140)	0.092 ₃	(37+12), (35+57), (29+58)	s.
C	(040)(200)(240)	0.107 ₇	(35+15), (52+38), (24+10)	m. s.
D	(140)(220)(320)	0.142 ₆	(11+37), (18+9), (8+26)	m.
	(340)(250)(150)		(18+0), (20+26), (20+17)	
E	(060)(300)(360)	0.161 ₄	(24+5), (21+0), (11+11)	w.
F	(160)(320)(420)	0.192 ₄	(23+11), (17+5), (30+9)	m.
	(460)(380)(180)		(10+3), (27+6), (17+4)	
I a	(011)	0.081 ₃	(70+9)	m.
I b	(031)	0.112 ₇	(22+47)	m.
I c	(121)(221)(141)	0.128 ₀	(2+2), (6+4), (6+2)	w.
II a	(022)(102)(122)	0.165 ₀	(18+7), (2+1), (8+1)	m. w.
III a	(003)	0.234 ₁	(10)	w.

図 33 結晶性ポリアクリル酸の X 線写真 (SrZnEt₄ より得た結晶性ポリアクリル酸イソブチルチオールを加水分解物)

図 34 非晶性ポリアクリル酸 *n*-ブチルチオールエステルの X 線図 (SrZnEt₄ 触媒)

20) W. Cochran, F. H. C. Crick, V. Vand, *Acta. Cryst.* 5, 581 (1952).

21) International Tables for X-ray Crystallography Vol. 1.

図 35 結晶性ポリアクリル酸のX線図
[非晶性ポリアクリル酸 *n*-ブチルエ
テル (SrZnEt₄ 触媒) の加水分解]

図 34 に示す。このポリマーを加水分解すると、結晶性ポリアクリル酸を生成する。これを図 35 に示す。

回折リングの現われる位置は当然図 33 と図 35 の両者とも等しい。ラジカル触媒で得られたポリアクリル酸 *n*-ブチルエステルを加水分解して得られるポリアクリル酸は依然として非晶性であり、その赤外吸収スペクトルもアクリル酸のラジカル重合で得られたポリマーのそれとまったく等しい。しかし、結晶性ポリアクリル酸のスペクトルは異なった吸収バンドを示す。(図 36)

以上のことより、ストロンチウム亜鉛テトラエチルで得られたポリアクリル酸 *n*-ブチルエステルは、ポリアクリル酸イソブチルエステルと比較して、その分子構造の規則性には優劣がほとんど存在しないように思われる。それゆえ、ポリアクリル酸 *n*-ブチルエステルが結晶化しないのは直鎖状の *n*-ブチル基に起因するものと考えられる。

結晶性ポリアクリル酸の網面間隔と強度を表 9 に示す。

図 36 ポリアクリル酸の赤外吸収スペクトル

—：結晶性ポリアクリル酸
……：非晶性ポリアクリル酸 (ラジカル重合)
- · -：両者の補償スペクトル

表 9 結晶性ポリアクリル酸の網面間隔と強度

2θ	$\sin \theta$	$d(\text{\AA})$	強 度
19°18'	0.167 ₀	4.59	v. s.
23°2'	0.199 ₇	3.86	m.
25°42'	0.222 ₄	3.46	w.
30°20'	0.261 ₀	2.94	w.
35°5'	0.301 ₅	2.55	m. w.
38°	0.325 ₀	2.37	w.
42°	0.358 ₄	2.15	v. w.

(なお、本実験結果の一部はすでに日本化学会第 14 年会において口頭発表したものである。)

本研究に使用したポリマー試料は当研究室で調製したもの外は鶴田研究室より提供を受けたものである。鶴田禎二教授からは本研究に対して、かずかずの助言を得たことをここに記して感謝したい。また、ポリマー試料を調製された中山幸雄氏および横本勉氏に感謝いたします。