メタクリル酸 *n*-アルキル重合体の NMR

(昭和 40 年 4 月 16 日 受理)

加藤 嘉則・西岡 篤夫*

一般にメタクリル酸 *n*-アルキルの重合体には、メチル基が 2 種類存在する。ポリ・メタクリル酸メチルについては、 α 位のメチル基が立体規則性にもとづき、3 本の吸収線を与えることが知られているが、室温以上で温度を変えてスペクトルを観測すると、この 3 本のピークの形はそれぞれ異なった温度依存性を持つことがわかる。特にステレオブロック共重合体について検討した結果、固体状態でのガラス化温度と類似した関係が、数 % 程度の溶液でも見出されることがわかった。

さらにアルキル基がエチル基以上に長くなると、メチル基の領域の NMR スペクトルは複雑になるので、必ずしもポリ・メタクリル酸メチルと同様な現象が観測できるとは限らない。しかし、スペクトルの温度変化を調べると、側鎖のメチル基による吸収線に較べて、 α 位のメチル基が与える吸収線の方が顕著に変化することがわかった。これらの現象は、すべて分子鎖の運動の様子と密接な関係があると考えられる。

1 緒 言

ポリメタクリル酸メチルにおいて見られる、立体規則性に依存した α メチル基のシフトが、カーボニル基を含む側鎖に起因すると仮定すると、他のメタクリル酸 *n*-アルキルの重合体でも、すべて同じような効果が期待できる。しかし側鎖のメチル基による吸収線との重なり合いが起こるので、実際には観測がかなり困難になると予想される。これに対しては、測定周波数を高くするか、スピンドカップリングの方法を利用することも考えられよう。

次に、普通高分子溶液の NMR スペクトルは 10% 程度の濃度で、しかも高温において測定することが多いが、室温付近でも既に十分溶解する場合には、スペクトルの温度変化をくわしく調べることによって、分子の運動などに関連した新しい情報が得られることも考えられる。ポリメタクリル酸 *n*-アルキルの場合には、主鎖に直接結合したメチル基と側鎖に属するメチル基とで、温度変化の様子が異なる可能性があり、特にポリメタクリル酸メチルでは、立体規則性とも関連させて調べることができるので興味がある。従来、高分子溶液に対して、くわしいスペクトルの温度変化を調べた例は、まだ少ないが、高分子の場合にも NMR を構造や組成の解析に応用するだけでなく、温度をパラメーターとして持つ現象を観測する手段として、利用することが考えられる。本研究もその一つの例と見ることができる。

2 実 験

スペクトルは主として Mullard 社 SL 44 Mk II (40 Mc/s) に高温用のプローブを装着して測定した。従って本文では、特に断わらない限り 40 Mc/s のスペクトルを指している。

試料はいずれも予め容積で 2% の TMS ($\text{Si}(\text{CH}_3)_4$) を含む溶媒と一緒に試料管に封入して溶解した。

長時間高温で測定するには、どうしても分解能の調整が必要となるが、ここでは TMS の吸収線の半値幅を目安に行ないたい再現性を得ることができた。

測定に際しては飽和現象が起らないように注意し、またスピニングによるサイドバンドの影響をできるだけ少なくするように心掛けた。

3 結果および考察

3.1 ポリメタクリル酸メチル (PMMA)

PMMA については、 α メチル基およびメチレン基の与える吸収線に注目すると、立体規則度が定量できることはよく知られている¹⁻³⁾。図 1 は、フェニルマグネシウムブロミドを触媒として重合したアイソタクチックの PMMA の全スペクトル、およびステレオブロックの PMMA について、メチレン基と α メチル基による吸収線をそれぞれの立体規則性成分に分解した例を示している。アイソタクチックのメチレン基は、8.1 τ に中心を持つ AB 型のスペクトルを与えるが、測定周波数が 40 Mc/s の場合には、最も高磁場の 1 本が α メチル基の吸収線の一部と重なる。これに対してシンジオタクチックの試料では、メチレン基がやや幅の広い 1 本の吸収線を与える。一方、 α メチル基は、一般に重合条件の違いによって、相対的な強度比が互に異なる 3 本のピークに分れる。この強度比が立体規則度を与えるわけであるが、便宜上低磁場側から順に I, H および S ピークと名付ける。

図 1 スペクトルの分解 (測定温度 85°C)

(1) ステレオブロック PMMA (2) アイソタクチック PMMA

- 1) F. A. Bovey and G. V. D. Tiers, *J. Polymer Sci.* 44, 173 (1960).
- 2) A. Nishioka, H. Watanabe, I. Yamaguchi, H. Shimizu, *ibid.* 45, 232 (1960).
- 3) U. Johnsen, K. Tessmar, *Kolloid Zeits.* 168, 160 (1960).

* Yoshinori KATO, Atsuo NISHIOKA 日本電信電話公社
電気通信研究所: 東京都武蔵野市緑町.

図2 試料Bのクロロホルム溶液で得たスペクトルの温度変化
測定温度 (1): 35°C, (2): 82°C, (3): 90°C

温度変化を行なった場合、測定温度の上昇につれて各ピークは鋭くなってゆくが、室温付近で測定したスペクトルでは、Iピークの半値幅が常にSピークの半値幅よりも小さいことに気付く。このことは、図2に示すようなステレオブロック構造の試料について、スペクトルの温度変化を調べた結果、一層明確になった。図で明らかなように、Sピークは測定温度の上昇と共に急速に幅がせばまり、遂にはIピークより見掛け上の高さがはるかに高くなる。

これは同じ分子鎖中にありながら、部分的に立体規則性が異なるので、セグメントまたは側鎖の運動の様子に違いが生じているためと考えることができよう。PMMAでは、アイソタクチックおよびシンジオタクチック成分の組成比が、重合条件を適当に選ぶことによって、かなり自由に変えられるが、ステレオブロック共重合体はこのような局所的な運動の様子を調べるのに最も適している。

図3に組成のいろいろと異なる試料について、吸収線の半値幅がどのような変化をするかを示した。使用した試料の組成は表1のようなものである。

表1 試料の組成 (PPMA)

試料	立体規則度 (%)			平均連鎖長		
	i	h	s	<I>	<H>	<S>
A	4.0	32.9	63.1	1.2	2.0	5.0
B	35.7	20.7	43.6	4.5	1.3	5.2
C	47.4	21.6	31.0	5.4	1.3	3.9
D	100	—	—	—	—	—

ただし平均連鎖長の計算は既に報告した方法⁴⁾によった。また立体規則度は先に述べたように、 α メチル基による吸収線をチャートの上で分解し、各ピーク毎に切り取って重さを秤する方法を使った。当然のことであるが、分解した各ピークの面積比は測定温度によらず、十分な精度で一致する。一例として、試料Bについての結果を表2に掲げる。

図3で、ステレオブロック構造の試料の α メチル基のように、分離が悪くて、各吸収線の半値幅が直接読取れないものについては、立体規則度を求めるときと同じようにして3本のピークに分

図3 吸収線半値幅の温度依存性

試料 (1): A (2): B (3): C (4): D

表2 試料Bの立体規則度定量結果

測定温度 (°C)	立体規則度 (%)		
	i	h	s
35	36.5	19.7	43.8
82	35.2	21.9	42.9
90	35.4	20.4	44.2
(平均)	35.7	20.7	43.6

解し、それぞれの半値幅を用いた。またたとえば試料DのIピークについては、35°Cにおいてメチレン基との重なりのため、図の点で示した見掛けの半値幅は約1 c/sの補正が必要である。このような場合、もし吸収曲線がローレンツ型だと仮定すると、半値幅はその高さに反比例することになるが、この関係は各ピーク毎に面積で正規化したものについて、実験誤差の範囲内で確かめられるので、便宜上高さを用いてもよい。

試料の濃度による影響を避けるため、すべて7%のクロロホルム溶液で測定したが、線幅は分子量にも依存すると考えられるので、異なる試料の間で直接幅の狭くなる温度を比較することは問題があるが、少なくとも、ステレオブロック構造の試料ではその立体規則性によって半値幅の温度変化が顕著に異なることが図3からわかる。つまり平均4~5個程度のモノマー単位からなるIおよびSブロックが、互に何らかの影響を及ぼし合っていると見てことができよう。また先にも述べた、Iピークの方がSピークよりも低い温度で狭くなる事実は、どの試料についてもいえることである。

一方、側鎖のメチル基による吸収線の半値幅も70~90°C付近で少し狭くなることが観測できるが、これは主に側鎖の運動に関係があると考えられるのに対して、 α メチル基に現われる変化はむしろセグメントの運動を反映すると見ることができる。この場合溶媒の効果があるので、固体で測定される α および β 分散とは

4) Y. Kato, H. Watanabe, A. Nishioka, *Bull. Chem. Soc. Japan* 37, 1762 (1964).

多少異なるが、アイソタクチックとシンジオタクチックの試料について見出されているガラス化温度 (T_g) の差に相当する現象が、この程度の溶液状態にも存在することは興味深い (ちなみに、固体の場合には T_g として、アイソタクチックの場合 45°C 、シンジオタクチックの場合 115°C 、またステレオブロック共重合体では $60\sim 95^\circ\text{C}$ であることが知られている)。

いま線幅の変化が起きる温度よりも低温側での線幅を $\Delta\nu_0$ 、また十分高温側での線幅を $\Delta\nu_1$ とし、単一の緩和機構を仮定すると、途中の温度における線幅 $\Delta\nu$ と相関時間 τ_c の間には近似的に次の関係がある⁵⁾ (計算を簡便にするため、若干古い形ではあるが次式を用いた)。

$$(\Delta\nu)^2 = (\Delta\nu_1)^2 + (\Delta\nu_0^2 - \Delta\nu_1^2) \frac{2}{\pi} \tan^{-1}(2\pi\Delta\nu \cdot \tau_c) \quad (1)$$

そこで τ_c が温度に対して、

$$\tau_c = \tau_0 \exp(E/RT) \quad (2)$$

の形に書けるとすると、図4のように線幅が狭くなる温度より高温側で相関時間の対数を絶対温度の逆数に対してプロットすることにより、活性化エネルギー E が求まる。著者らの測定では、磁場の不均一さにもとづく線幅の拡がり 1.5 c/s と推定されるので、 $\Delta\nu_0$ および $\Delta\nu_1$ の値としてそれぞれ 8.0 c/s および 3.0 c/s を用いると、たとえば試料Cについては $E_1 = 7.0\text{ kcal/mol}$ および $E_2 = 8.9\text{ kcal/mol}$ を得る。同様にして得た結果を表3に示す。相関時間の分布を無視して求めた活性化エネルギーの値は、NMR の場合、他の緩和実験によって求めた値よりもかなり低く出るのが普通であるから、側鎖のメチル基の場合も含めて、これらはかなり大きな運動単位に関連した現象であると考えられる。多分主鎖の状態とも関係があると思われるが、ケミカルシフトやスピン結合定数の温度変化があったとしても、測定誤差とほとんど区別できない程度であるため明確な結論は得られていない。

以上の考察から、溶液中でのいわゆるガラス化温度に対応する

図4 $\log \tau_c$ と $1/T$ のプロット (試料C)

表3 線幅が狭くなる温度以上での活性化エネルギーの値 E (kcal/mol)

試料	$\alpha\text{-CH}_3$		$-\text{OCH}_3$
	I	S	
A	—	9.5	13
C	7.0	8.9	10
D	7.5	—	12

5) H. S. Gutowsky, G. E. Pake, *J. Chem. Phys.* 18, 162 (1950).

ものは、分子鎖中に含まれる I および S 単位の比率のみでなく、その配列の様子にも依存することが明らかになったが、更に詳しいことを知るためには、特に室温以下での変化も調べる必要がある。

3.2 ポリメタクリル酸エチル (PEMA)

PEMA の場合も、PMMA と極めて類似した結果の得られることが予想される。測定にはラジカル重合の試料を用い、溶媒および溶液の濃度の効果を見るために、クロロホルムと四塩化エチレンの各 7% および 15% 溶液を作った。

図5 PEMA のスペクトル (40 Mc/s)

図5は PEMA の代表的なスペクトルであるが、低磁場から順に側鎖のメチレン基 (6.00τ)、主鎖のメチレン基 (8.12τ)、側鎖のメチル基 (8.80τ)、および α メチル基 (8.91τ) による吸収線である。側鎖のメチル基が A_3B_2 型のスピン系の A_3 に相当するスペクトルを与えるため、 α メチル基の立体規則性による分裂としては、S ピークと思われる 9.03τ の吸収線だけが独立して観測できるにすぎない。 8.72 および 8.91τ のピークは、このように二つのメチル基の成分が重なり合っていると解釈されるが、図に示すように、 A_3B_2 系として、 $\delta_{AB} = 111.8_0\text{ c/s}$ 、 $J_{AB} = 6.8_4\text{ c/s}$ を用いて計算したスペクトルから考えると、前者はほとんどが側鎖のメチル基の成分であり、後者では大部分が α メチル基の成分と考えられる。この計算したスペクトルを参考にすれば、側鎖のメチル基による部分が、分離できるので、残った部分については、PMMA と全く同じ取り扱いが許されるとすれば、I、H および S の百分率が求まる。ただし独立に測定できるのは S ピークのみであるから、ラジカル重合の PMMA について知られている、

$$\frac{h}{2} = \sqrt{i \cdot s} \quad (3)$$

の関係⁶⁾を用いて、I と H のピークを分離した。図の試料 (A)

図6 PEMA のスペクトル (100 Mc/s)

6) Y. Kato, A. Nishioka, *Bull. Chem. Soc. Japan* 37, 1614 (1964).

つれ急速に立上る様子がよくわかる。これは主鎖の運動が急に活発になったことに対応していると考えられるが、溶媒の違いと濃度の影響が認められるので単純ではない。図 10 には、主鎖のメチレン基による吸収線の見掛けの半値幅が、温度でどう変わるかを、溶媒および濃度を変えて調べてある。高温での取れん値が約 10 c/s になるのは、メソおよびセラミのメチレン基による吸収線が分離されずに幅の広い 1 本として観測されるため、これは図 6 に示した 100 Mc/s のスペクトルから明らかである。

ケミカルシフトについては、 α メチル基の S ピークが温度上昇に伴っていくぶん低磁場側へシフトするようであるが、0.05 ppm 程度なので明確ではない。

3.3 ポリメタクリル酸ブチル (PBMA)

PBMA では、メチレン基のスペクトルは種類が多くなるので複雑である。6.00 τ の三重項は、 $-\text{OCH}_2-$ 部分によるもので、8.16 τ が主鎖のメチレン基による吸収線である。メチル基には 2 種類あるが、この場合は両者のシフトがほとんどない上に、側鎖のメチル基による三重項が極めて非対称になるので、PMMA や PEMA で行なった取り扱いは適用できない。

85°C で測定した 40 Mc/s および 100 Mc/s のスクトルを図 11

図 11 PBMA のスペクトル
(1): 100 Mc/s (2): 40 Mc/s

に示す。いずれも、ラジカル重合で、条件は多少異なる試料である。これから α メチル基の各ピークの位置は PEMA とほとんど同じであることが推定できる。

4 結 言

PMMA, PEMA および PBMA について高分解能 NMR スペクトルの解析を試みたが、PMMA では分子鎖の局所的な立体規則性に依存してスペクトルの温度変化が異なることがわかった。これは分子鎖の運動の様子を調べる手掛りとなる。次にラジカル重合の PEMA でも、PMMA と同じ立体規則度の定量法が適用できることがわかったが、先に述べた 2 種類のメチル基による吸収線の重なりは、100 Mc/s のスペクトルでもまだ完全には除けない。この点は PBMA になると更に困難となる。しかし一般に 2 種類のメチル基の吸収線は、異なった温度依存性を持つことがわかった。

(本研究の要は、第 4 回核磁気共鳴討論会 (1964 年 11 月、東京) において発表した。)

終りに、100 Mc/s のスペクトルを測定させて頂いた日本電子株式会社ならびに本研究に協力された武蔵工業大学学生水田宏一氏および東京理科大学学生嘉納俊治氏に感謝致します。

(追 記)

最近 Kang-Jen Liu らの報告⁷⁾によると、ポリスチレンの溶液にも 40°C から 80°C の間で類似の現象が見出され、フェニル・プロトンの線幅の変化は、アタクチックポリマーよりアイソタクチックポリマーの方が急激に起きることを知った。彼らは、隣接したフェニル基間の van der Waals 力により、セグメントの一時的な安定状態を生ずるが、この効果が 60°C 以上で比較的急速に減少するため変化が起こると考えている。PMMA の場合、この効果がむしろシンジオタクチック (アタクチック) 部分に顕著に現われることは、彼らも指摘しているように、少なくとも低温で、固体に近いコンホメーションが溶液中で存在する可能性を与えていると考えられよう。

7) Kang-Jen Liu, R. Ullman, *Polymer* 6, 100 (1965).