図 14 オリゴメタクリル酸メチルおよびオリゴメタクリル酸イソブチルの分子量と融点の関係

以上を総合して、この重合系の素反応は (9)~(11) 式で示される機構によって進行するとしてよい。

開始

生長

連鎖移動

ここで、M はモノマー、 $\text{M}^{\cdot-}$ は生長アニオンを示す。

(昭和 39 年 4 月、日本化学会第 17 年会講演)

なお、メタクリル酸メチル、メタクリル酸イソブチルを提供していただいた藤倉化成株式会社に感謝する。

メタクリル酸メチルのイソプロピルアルコールによる低重合^{*1}

(昭和 42 年 6 月 6 日 受理)

下 村 猛・土 田 英 俊・篠 原 功^{*2}

過酸化ジ *tert*-ブチル (DTBP) を開始剤としてメタクリル酸メチル (MMA) をイソプロピルアルコール (*iso*-PrOH) 中で溶液重合させた。重合温度 100~150°C, $5 \leq [\text{iso-PrOH}]/[\text{MMA}] \leq 30$ の条件では平均重合度 6~100 で、生成物は重合度により粘稠な油液から白色粉末として得られる。生成重合体の構造は、連鎖の末端に開始剤切片 $(\text{CH}_3)_3\text{CO}-$ が付加しているが、溶媒切片は付加していない。したがって、この系の開始反応機構は開始剤ラジカルが MMA の β 炭素に付加して生じることが考えられる。*iso*-PrOH の MMA に対する連鎖移動定数は 0.0043 (130°C) でかなり大きい。

分子量 10000 以下のオリゴメタクリル酸メチルのベンゼン溶液中 25°C における極限粘度 $[\eta]$ と数平均分子量 $\bar{M}_n$ は、次の関係式で示される。

$$[\eta] = 6.86 \times 10^{-4} \bar{M}_n^{0.58}$$

1 緒 言

アルコール中でメタクリル酸メチル (MMA) を低重合させた報告は少ないが、連鎖移動定数を求めた例はかなりみられる。成長ラジカルの各種アルコールに対する連鎖移動は水酸基の水素が関与するのではなく、炭素に付いた動き易い水素、例えばイソプロピルアルコール (*iso*-PrOH) では水酸基に対する α 炭素位の水素が成長ラジカルに引き抜かれて移動することが明らかにされている^{1,2)}。

著者らは *iso*-PrOH 系の MMA の低重合反応を試み、生成物の構造から反応機構を検討した。

2 実 験

2.1 原料の精製

2.1.1 メタクリル酸メチル 市販品を亜硫酸水素ナトリウム

*1 本報を「オリゴマーに関する研究 (第 19 報)」とする。前報, 工化, 71, 1070 (1968)。

*2 Takeshi SHIMOMURA, Eishun TSUCHIDA, Isao SHINOHARA 早稲田大学理工学部: 東京都新宿区西大久保 4 丁目。

1) R. N. Chadha, J. S. Schukula, G. S. Misra, *Trans. Faraday Soc.*, 53, 240 (1957)。

2) S. Basu, J. N. Sen, S. R. Palit, *Proc. Roy. Soc., A*, 202, 485 (1950)。

飽和水溶液で洗ったのち、無水硫酸ナトリウムを加えて乾燥し、イオウ華を少量加え、30 mmφ×100 mm のヘリックス充填カラムを用いて蒸留し、bp 43°C/90 mmHg の留分を使用した。

2.1.2 イソプロピルアルコール 市販試薬 1 級品 (水の含有量 0.5% 以下) に酸化カルシウムを加えて蒸留し、bp 82.4°C の留分を使用した。

2.1.3 過酸化ジ *tert*-ブチル (DTBP) 市販品を吸着アルミナカラムを通した後、これを減圧蒸留にかけ bp 45°C/70 mmHg の留分を用いた。

2.2 重合反応

内容積 50 ml の硬質ガラス製重合管に、*iso*-PrOH と MMA のモル比を変えて取り、全量が 40 ml になるように計算して仕込む。開始剤 (DTBP) 5×10^{-3} mol/[*iso*-PrOH] mol の割合で添加し、脱ガス、真空封管する。重合は重合槽を用いた振盪重合およびオートクレーブ中かきまぜて重合する方法も実施した。所定の温度と時間、反応させてから反応混合物を取り出し、8~10 倍容の水に落して生成重合体を沈殿させ、これをろ別してメタノールで洗い、真空乾燥して試料とした。

2.3 測定

数平均分子量はベンゼン溶液について蒸気圧法 (VPO) で、粘度はベンゼン溶液について、温度 25(±0.01)°C で測定した。ガスクロマトグラフィー (柳本 GCG-550 TP 型) はキャリアーガ

ス: He, 充填剤: ポリエチレングリコール-20 M, 温度 50°C で測定した。赤外吸収スペクトル (日本分光 IR-S 型) は 1.5% KBr 錠剤法を用い, 液状試料については岩塩板塗布または溶液セル (0.1 mm 厚) 法により測定した。

3 結果と考察

MMA を *iso*-PrOH 中で重合させたときの重合時間と重合率および重合度の関係を図 1 に示した。重合速度は他種の溶媒, 例えば四塩化炭素中のラジカル重合の場合に比べて著しく大きい。重合率が増加すると重合度が低下するが, これは溶媒と単量体のモル比 $[iso\text{-}PrOH]/[MMA]$ が大きくなるためと考えられ, 溶媒への連鎖移動が優勢に起こることが原因と考えられる。なお, ステンレス製オートクレーブ 容量 (1 l) を用いた重合では, 封管重合に比較して低重合体が高収率で得られる。この例を図 1 に併せて示した。図 2 は重合温度の変化に対応する初期重合速度であるが, 高温になるにしたがい重合速度は大きくなる。この結果から, この系のみかけの活性化エネルギーとして 21.6 kcal/mol (図 3) を得たが, 一般のラジカル重合にみられる例と変わりがない。重合度の逆数 $1/(\bar{P}_n - 1)$ とモル比 $[iso\text{-}PrOH]/[MMA]$ の関係を図 4 に示したが, この直線の勾配から連鎖移動定数は 9.65×10^{-4} (100°C), 4.48×10^{-3} (130°C) となり, 温度による重合度の低下はかなり顕著である。これを Chadha らが報告している四塩化炭

図 3 みかけの活性化エネルギー
[*iso*-PrOH]/[MMA]=30, 100~150°C, 15 min

図 4 イソプロピルアルコールとメタクリル酸メチルのモル比と重合度の逆数 $1/(\bar{P}_n - 1)$ の関係
[DTBP]= 5×10^{-3} mol/[*iso*-PrOH] mol, 15 min の重合条件で行なった
1 は重合温度 130°C, 2 は 100°C で重合を行なった結果である

素での値, 9×10^{-5} (60°C), 2.4×10^{-4} (80°C) と比較すれば, 著者らの結果は 1 桁大きく, DTBP-*iso*-PrOH 系の MMA 重合では四塩化炭素系に比べて低重合体が生成しやすい。

次に図 5 はこの重合系で得られるオリゴメタクリル酸メチル (OMMA) の赤外吸収スペクトルである。重合開始が開始剤ラジカルまたは溶媒ラジカルの付加によって起こる機構であれば, 赤外吸収スペクトルにおいて開始剤切片の $(CH_3)_3CO$ -基または溶媒切片 $(CH_3)_2C(OH)$ -基の特性吸収を認めるはずである。図 5 の赤外吸収スペクトルからは $(CH_3)_3CO$ -基の第三級炭素の骨格振

図 1 イソプロピルアルコール中におけるメタクリル酸メチルの重合時間と重合率および重合度の関係

[*iso*-PrOH]/[MMA]=10, [DTBP]= 5×10^{-3} mol/[*iso*-PrOH] mol, 120°C の条件で行なった
—○— はオートクレーブ中, —△— は硬質ガラス製重合管で重合した結果である

図 2 重合温度と初期重合速度の関係

[*iso*-PrOH]/[MMA]=30, [DTBP]= 3×10^{-4} [MMA] (mol/l)

図 5 オリゴメタクリル酸メチルとポリメタクリル酸メチルの赤外吸収スペクトル

(1): 分子量 692 のオリゴメタクリル酸メチル, (2): 分子量 50000 のポリメタクリル酸メチル

動 1255 cm^{-1} , エーテル結合に基づく $\nu_{\text{C-O-C}}$ 1080 cm^{-1} が観測される。しかし, 第三級炭素骨格振動 945 cm^{-1} の特性吸収は OMMA の特性吸収と重なり, その上, $(\text{CH}_3)_3\text{CO}$ -基の 945 cm^{-1} 吸収強度が弱いので, この部位の吸収は明確でない。*iso*-PrOH 切片が β 炭素に付加した構造に基因する第三級アルコールの ν_{OH} 3620 cm^{-1} の吸収は確認できない。また, 第三級アルコールの δ_{OH} (面内) と $\nu_{\text{C-O}}$ の $1410\sim 1310\text{ cm}^{-1}$ および 1150 cm^{-1} 付近の特性吸収位置の吸収強度は, 図 5 に示したように約 6 量体の OMMA でもポリメタクリル酸メチル (PMMA) の同位置の吸収強度と変わらず, したがって, OMMA の末端に $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})$ -基は付加していないと考えられる。また, $\nu_{\text{C=O}}$ 1620 cm^{-1} の吸収もわずかながら認められることから, 不均化停止反応も生起していることが明らかである。なお, 分子量のごく小さいオリゴマーは連鎖移動反応によってのみできると考えられるが, この生成物の元素分析を検討した結果, ならびに上記の赤外吸収スペクトルの結果を考え併せて生成物の構造は次のように考えられる。

したがって, 1080 cm^{-1} の吸収ピークは C-O-C エーテル結合に基づくことが支持される。

iso-PrOH が第二級アルコールであって水酸基に対する α 炭素位の水素が移動し易いので, *iso*-PrOH 中の重合では末端に水酸基を保有する重合鎖を得るはずであるのに赤外吸収スペクトルではこれらが認められない。そこで, この反応機構をさらに詳しく考察するために (1) *iso*-PrOH 中で DTBP の分解を行ない, この系の生成物と, (2) *iso*-PrOH-DTBP-MMA 系の反応生成物をガスクロマトグラフィーで定量し, 両者の比較を行なった。

iso-PrOH-DTBP 系および *iso*-PrOH-DTBP-MMA 系の反応生成物についてのガスクロマトグラフィー法による成分定量的結果を表 1 に示した。表から *iso*-PrOH 中で DTBP を 130°C で分解した場合, *iso*-PrOH の生成量は反応前と変わりがない。これは DTBP と *iso*-PrOH が反応して *tert*-BuOH が生成し, これが *iso*-PrOH 成分に含まれたためと考えられる。この反応では同時にアセトンの生成が確認できた。アセトンはこのほか DTBP の誘発分解によっても生成する可能性がある。アセトンのほかに *iso*-PrOH と DTBP の反応によってメタン, エタン, ピナコールなどの生成も考えられる。実験からメタン, エタンの生成は確認できなかったが, 表 1 においてメタン, エタンを除外しても全仕込み重量と全生成物重量がほぼ同じであることから, メタン,

エタンの生成はほとんど無視してよいと考えられる。

次に, *iso*-PrOH と DTBP が反応しうる可能性のあるすべての場合の反応式を示した。

ここで S は $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$, S^* は $(\text{CH}_3)_2\text{COH}^*$ を示す。

分解 DTBP 1 mol あたりの各生成物のモル数を表 1 から計算して表 2 の結果を得た。表 2 から明らかなようにガスクロマトグ

表 2 分解 DTBP 1 mol あたりの各生成物の mol 数

生成物	DTBP- <i>iso</i> -PrOH	DTBP- <i>iso</i> -PrOH-MMA
<i>iso</i> -PrOH- <i>tert</i> -BuOH ^{a)}	-14.2	-1.44
MMA	—	5.92
アセトン	0.51	0.35
ピナコール	0.37	0.58

a) 仕込み *iso*-PrOH 量より表示の値だけ増加している。

ラフの定量は, DTBP-*iso*-PrOH-MMA 系では DTBP-*iso*-PrOH 系に比べて (*iso*-PrOH-*tert*-BuOH) およびアセトンの生成量が少なくなっている。(*iso*-PrOH+*tert*-BuOH) 生成量の減少は DTBP ラジカルと MMA の反応が起こるため (6) および (8) 式で示される反応が DTBP-*iso*-PrOH 系に比べて減るためと考えられる。表 2 より $-(14.22-1.44)/-14.2 \approx 0.9$ となり, DTBP ラジカルの約 90% が MMA の反応に消費されたことになる。一方, アセトンは (3), (7), (8) および (9) 式より新たに生成するが, (3) 式の反応は約 200°C 以上でないと生起しないことが知られている³⁾。また, 単量体が共存する DTBP-*iso*-PrOH-MMA 系では, DTBP ラジカルと MMA の反応が優先するので (8) 式は無視できると考えられる。この場合, 当然 DTBP-*iso*-PrOH 系よりもアセトン生成量は減るはずであり, そのかわりに (8) 式で消費される *iso*-PrOH ラジカル (S^*) が相対的に増すことになり, 結局, (10) 式によるピナコールの生成が増加する。このように考えると表 2 において DTBP-*iso*-PrOH 系と, DTBP-*iso*-PrOH-MMA 系でアセトンとピナコールの生成割合が逆転している理由もうなずける。

重合温度が 150°C 以下であることを考慮すれば DTBP-*iso*-PrOH 系の反応は, (2) 式および (6)~(10) 式で示される反応機構によることが支持される。また, DTBP-*iso*-PrOH-MMA 系では前述の関係から明かなように *iso*-PrOH ラジカルと MMA の反応は生起せず, この系の開始反応は DTBP ラジカルが MMA の β 炭素に付加して起こるものと考えられ, 先の赤外吸収スペクトルの推定を裏付ける。結局, この種の溶液重合においては溶媒種, モノマー種によって開始剤ラジカルの反応性が異なることがわかる。このような例は四塩化炭素中でメタクリル

表 1 ガスクロマトグラフィーによる *iso*-PrOH-DTBP 系および *iso*-PrOH-DTBP-MMA 系の成分変化

	DTBP- <i>iso</i> -PrOH				DTBP- <i>iso</i> -PrOH-MMA			
	試 剤		生成物		試 剤		生成物	
	(g)	(mol/l)	(g)	(mol/l)	(g)	(mol/l)	(g)	(mol/l)
DTBP	1.46	0.10	0.36	0.025	1.47	0.10	0.25	0.017
<i>iso</i> -PrOH ^{a)}	76.98	12.80	77.00	12.81	76.00	12.64	75.26	12.52
MMA	—	—	—	—	5.68	0.57	0.78 ^{b)}	0.678 ^{b)}
アセトン	—	—	0.22	0.038	—	—	0.17	0.029
ピナコール	—	—	0.33	0.028	—	—	0.57	0.048
重 合 物 ^{c)}	—	—	—	—	—	—	4.90	0.495
合 計	78.44		77.91		83.15		81.98	

a) 生成物は *iso*-PrOH+*tert*-BuOH の成分。

b) 未反応 MMA。

c) 重合物の分子量は 430。

3) 太田一吉 (日本油脂 (株) 研究部) 私信。

酸メチルを重合させるときにも観測されている。著者らはこの MMA-CCl₄ 重合系で C¹⁴ でラベルした α, α -アゾビスイソブチロニトリルを開始剤に用いて生成重合鎖端に入ってくる開始剤切片の数と、溶媒から移行した生成重合鎖端の塩素原子数を中性子照射による放射化分析から求め、連鎖開始が開始剤ラジカルによっておこり、溶媒ラジカルは関与していないことを結論している⁴⁾。

OMMA の重合度と融点の関係を図 6 に示した。融点は重合度約 100 以上で 135°C に収束する傾向を示すが、この温度はシンジオタクチック-PMMA に関する文献値と一致する⁵⁾。

分子量 10000 以下の OMMA について、ベンゼン溶液 25 (±0.01)°C における VPO 法で測定した数平均分子量と極限粘度の関係を図 7 に示した。これから次の (11) 式を得た。

$$[\eta] = 6.86 \times 10^{-4} \bar{M}_n^{0.58} \quad (200 \leq \bar{M}_n \leq 10000) \quad (11)$$

PMMA の Mark-Houwink 式における α 値は従来 0.73~0.76 と報告⁶⁻⁹⁾ されているのと比較して、OMMA では表 3 に示すように 0.5 に近い値となるのは注目すべきである。

図 6 オリゴメタクリル酸メチルの数平均重合度と融点の関係

図 7 オリゴメタクリル酸メチルの数平均分子量と極限粘度の関係

表 3 OMMA の K, α 値の比較

末端基	分子量範囲 ($\bar{M}_n$)	$10^4 \times K$	α
$\sim\text{CH}-\text{CO}_2\text{CH}_3$	$\leq 44000^{9)}$	10.4	0.50
CH_3	$\leq 35000^{10)}$	19.5	0.41
$\sim\text{OCH}_3$	$200 \sim 3000^{11)}$	0.81	0.51
$\sim\text{NH}_2$	$200 \sim 15000$	18.9	0.44
$\sim\text{OC}(\text{CH}_3)_3$	$200 \sim 10000$	6.86	0.58

さて、以上述べたことをまとめて、この重合系は (12)~(22) 式で示す機構によって進行するものと考えられる。

開始剤 (DTBP) の分解

開始剤ラジカルと溶媒の反応

生長

連鎖移動

停止

ここで M は MMA, M* は MMA 生長ラジカルを示す。

したがって、この重合系の開始は DTBP ラジカルが MMA の β 炭素に付加して起こり、重合鎖端には $(\text{CH}_3)_3\text{CO}$ -基が付加しエーテル結合が形成され、重合鎖の生成は *iso*-PrOH の水素引き抜きによる連鎖移動と、ある程度の生長鎖の 2 分子停止も関係する。

(昭和 40 年 4 月、日本化学会第 18 年会講演)

- 6) J. Baxendale, S. Bywater, M. Evans, *J. Polymer Sci.*, **1**, 237 (1946).
- 7) G. Meyerhoff, G. V. Schulz, *Makromol Chem.*, **7**, 294 (1946).
- 8) G. E. Goode, W. A. Snyder, R. C. Fetter, *J. Polymer Sci.*, **42**, 367 (1960).
- 9) T. G. Fox, J. B. Kinsinger, H. F. Mason, E. M. Schuele, *Polymer*, **3**, 71 (1962).
- 10) E. C. Ginsberg, T. G. Fox, H. F. Mason, *Polymer*, **3**, 97 (1962).
- 11) 下村 猛, 小野和彦, 土田英俊, 篠原 功, *工化*, **71**, 1070 (1968).
- 12) 下村 猛, 山野井公男, 土田英俊, 篠原 功, *工化*, **69**, 312 (1966).

- 4) 土田英俊, 八尾 颯, 園部正範, 篠原 功, 日本化学会第 20 年会要旨集, 第 4 分冊, p. 247 (1967).
- 5) A. A. Korotkov, S. P. Mitsengendler, *Vysokomolekul. Soedin.*, **1**, 1319 (1959).