メタクリル酸とそのアルキルエステルのラジカル重合における立体規則性生長の溶媒効果

(昭和 45 年 6 月 30 日 受理)

山田 瑛^{*1}・柳田正也^{*1}・新野昭治^{*2}・関村裕彦^{*2}

メタクリル酸とそのアルキルエステルのラジカル重合を各種の溶媒中で行ない、立体規則性生成の溶媒効果をポリメタクリル酸メチルに誘導した試料の NMR 測定より Diads 生長に関する活性化エンタルピー、エントロピーの差で評価した。両パラメーターの間に補償効果が現れ、立体規則度が重合溶媒と無関係に固有値を与える温度“TIT”を求め、相当する重合体のガラス転移点または熱力学的二次転移点と関係することを示した。立体規則性の発現は重合体の特性に因り、溶媒はそれを助長すると考察した。ポリメタクリル酸の立体規則度は同族溶媒の中で単量体と近似する質量を持つ溶媒中で最大となり、アルコール類中では *n*-ブタノールがそれに相当した。また TIT を中心に溶媒効果を考察した。

1 緒 言

著者らはメタクリル酸メチル (MMA) のラジカル重合において生成する重合体の立体規則度は重合溶媒に依存することを報告して来た^{1,2)}。すなわち NMR (核磁気共鳴吸収スペクトル) 測定の結果に基づき、Diads に関するエンタルピーとエントロピーの差を溶媒効果の尺度として検討した結果、両者のパラメーターの間に補償効果が現われ、生成する立体規則度が溶媒に無関係に一定値を与える温度 (TIT³⁾) があることより、立体規則性の発現は対称とする重合体とその単量体に固有であり、溶媒は立体規則性の生成を助長することがわかった。また同族の溶媒中では単量体とほぼ同一質量を持つまたは低融点の溶媒で立体規則度が極大となった。本報告ではメタクリル酸 (MAA) とメチル以外のアルキルエステルについて同様の溶媒効果を検討し、MMA の場合の結論^{1,2)}の再現性と補償効果について考察した。

なお PMAA の立体規則性の溶媒効果についてすでに若干の報告があり³⁻⁶⁾、立体規則性が PMMA より若干高い³⁾ことは単量体と生長末端基間のクーロン反撥⁴⁾、水素結合による単量体-溶媒錯体形成⁵⁾、溶媒分子のかさ高さ⁶⁾に起因するといわれる。これらは本報告と同じく主に $\Delta H_s^{\ddagger}$ 、 $\Delta S_s^{\ddagger}$ で評価された結果であるが、NMR 測定の人為誤差と Diads への変換法により与えるパラメーターの値が異なり⁷⁾ 個々の結果を同列に評価することは困難

である。従ってここではメタクリル酸アルキルの場合との比較に重点をおいて考察した。

2 実 験

2.1 試 薬

メタクリル酸 (MAA) とメタクリル酸エチルは市販品を常法に従い精製した。プロピル (*n*-, *i*-), ブチル (*n*-, *i*-), *n*-ヘキシルの各エステル単量体は相当するアルコールと MMA のエステル交換法で合成し常法に従い精製した。すべての単量体はガスクロマト法で検定し、純度 99.5% 以上を確認した。各種の溶媒は市販品をそのまま、または一度蒸留して使用した。

2.2 重 合

ガラス封管を重合容器とし 2 ml の単量体、6 ml の溶媒を加え、開始剤として α, α' -アゾイソプロピロニトリル 8 mg を用いた。室温以下の重合ではジイソプロピルペルオキシジカルボナートの 50% トルエン溶液 (日本油脂株式会社より提供された。ここに深謝する) と *N*-ジメチル- β -トルイジンをレドックス系開始剤として使用した。重合に先立ち完全に脱気して密封した。重合温度は特に説明しない限り 60, 120°C であり、重合後 PMAA はメタノールに希釈してジエチルエーテル中へ沈殿精製した。メタクリル酸アルキルエステルの場合はベンゼン溶液よりメタノール中に沈殿させた。重合率はラジカル重合の場合立体規則度に影響しない⁸⁾としてよい²⁾のでその制御には特に留意しなかったが、20~40% である。

3.2 試料の調整

ポリメタクリル酸アルキルの加水分解による PMAA への変換は硫酸中室温で行い⁹⁾、30~40% の回収率で PMAA をえた。

PMAA より PMMA へのエステル化はジアゾメタンによる Katchalsky の方法¹⁰⁾に従った。NMR 測定に用いた PMMA 試料はベンゼン溶液からデミストの後、凍結乾燥法で精製した。

2.4 NMR 測定と立体規則度

変換した PMMA の NMR スペクトルはニトロメタン (最も鮮明なスペクトルを与える^{1a)}) 溶液 7(w/v)% を 60 MHz (日本電子社製 JNM-C 60 型測定機) で 100°C で測定した。不鮮明なスペクトルを与える試料は試料調整よりやり直し再測定した。内部標準 (HMDS) は化学シフトを知る目的以外はノイズの原因に

*1 Akira YAMADA, Masaya YANAGITA 理化学研究所：埼玉県北足立郡大和町。

*2 Shoji ARANO, Hirohiko SEKIMURA 東海大学工学部：神奈川県平塚市北金目。

1) a) 山田 瑛, 第 3 回高分子化学の未解決問題シンポジウム講演集, p. 19 (1968), 東京; b) 山田 瑛, 柳田正也, 安藤 勲, 第 17 回高分子討論会, 23A02 (1968), 松山; c) 山田 瑛, 柳田正也, Preprints (5/60) Intern. Sympos. on Macromol. Chem. (1969), Budapest.

2) 山田 瑛, 工化, 73, 2266 (1970).

*3 動力学における補償効果のこの温度は isokinetic temperature (等速温度) と通称されるが、ここでは重合系の媒質によらず両 Diad が均衡して生成する温度の意味より Tactically Isokinetic Temperature (TIT) と仮称する。

3) E. M. Loeble, J. J. O'Neill, *J. Polym. Sci.*, **B** 1, 27 (1963).

4) F. A. Bovey, *ibid.* **A** 1, 843 (1963).

5) G. Schröder, *Makromol. Chem.*, **97**, 232 (1966).

6) J. B. Lando, J. Semen, B. Farmer, *Polymer Preprints. Div. Polym. Chem. Amer. Chem. Soc.*, **10**(2), 586 (1969).

7) H. G. Elias, P. Goeldi, V. S. Kamat, *Makromol. Chem.*, **117**, 269 (1968).

8) T. G. Fox, H. W. Schenecko, *Polymer*, **3**, 575 (1962).

9) E. M. Loeble, J. J. O'Neill, *J. Polym. Sci.*, **45**, 538 (1960).

10) A. Katchalsky, H. Eisenberg, *ibid.* **6**, 145 (1951).

なるので使用しなかった。

立体規則度は α -メチルプロトン吸収の三つのシグナルに相当する Triads (P_I , P_H , P_S) を次の方法で求めた。測定スペクトルをスライド化し原図の5倍位に拡大した図上でローレンツ函数(別紙に半値幅と強度の変化曲線を作っておく)をあてがい分割定量した。

ポリメタクリル酸エチルのニトロメタン溶液の NMR スペクトルはクロロホルム中のそれ¹¹⁾とほぼ同じであるがより鮮明であり, Triad の P_H , P_S に対応する 8.98, 9.10 τ の吸収強度を求め西岡¹¹⁾の方法で Triads に換算した。

Diads (P_I , P_S) への変換は次の式を用いた。

$$P_I = P_I + P_H/2, \quad P_S = P_S + P_H/2 \quad (1)$$

本課題の溶媒効果は Diads の値を(2)式^{12,13)}に代入して ΔS_s^i , ΔH_s^i を求め, このパラメーターを溶媒効果の尺度とした。

$$\ln(P_I/P_S) = \Delta S_s^i/R - \Delta H_s^i/RT \quad (2)$$

ここで ΔS_s^i , ΔH_s^i はそれぞれの Diad 付加に対する活性化エントロピーの差 ($\Delta S_i^* - \Delta S_s^*$), 活性化エントロピーの差 ($\Delta H_i^* - \Delta H_s^*$) を表わし, R はガス常数, T は重合温度 (°K) である。

3 結果と考察

3.1 MAA の溶液重合における立体規則性の補償効果

まづ Schröder の結果⁵⁾を参考の上, ΔH_s^i , または ΔS_s^i の値が広く分布するように適当な溶媒を選び, MAA を重合してえた結果を ΔH_s^i の大ききの順に表1の上段に示した。

表中の ΔH_s^i と ΔS_s^i の値の間には図1の様な直線関係にあることがわかった。すなわち, 補償効果が成立した。

表1の数値に基づき最小乗法を用い, この直線関係(補償効果)を式で表現すると(3)式となった。

$$\Delta H_s^i = (455 \pm 67) \Delta S_s^i + (664 \pm 54) \quad (3)$$

ΔS_s^i の係数を著者らは TIT と仮称する⁸⁾。この TIT 455°K

表1 メタクリル酸の溶液重合における立体規則性の溶媒効果

種 別	溶 媒	重合中の溶解性 ^{a)}	ΔH_s^i (cal/mol)	ΔS_s^i (e. u.)
各 種	イソプロピルアルコール	IS	1453	1.55
	エチレングリコール	S	1321	1.52
	テトラヒドロフラン	IS	1297	1.44
	ピリジン	S	1044	0.711
	水	S	958	0.710
	メチルエチルケトン	S	956	0.594
直 鎖 状 アルコ ール ^{c)}	な し ^{b)}	IS	884 $\pm$ 12	0.695 $\pm$ 0.037
	トルエン	IS	507	-0.393
	メチル	S	1511	1.86
	エチル	S	1612	2.08
	プロピル	IS	1612	2.08
	ブチル	IS	1655	2.18
	アミル	IS	1612	2.08
	ヘキシル	IS	1542	1.93
	ギ	IS	643	-0.047
	酢	IS	787	0.270
飽 和 直 鎖 状 脂 肪 酸 ^{c)}	プロピオン	IS	808	0.315
	酪	IS	871	0.454
	吉 草	IS	879	0.473
	カプロン	IS	911	0.542
	ヘプタン	IS	803	0.305

a) みかけの溶解性, IS: 不溶解, S: 溶解

b) バルク重合のみは 23, 60, 120°C の重合による結果である。

c) 60°C 重合試料の Diads 値と TIT の Diad の値より計算で求めた。

図1 メタクリル酸の溶液重合における立体規則性の溶媒効果

○, ●, △はそれぞれ表1の各種, アルコール, 脂肪酸溶媒に対応する。△はメタノール中の文献値³⁾, ×は ΔH の小さい方よりメタノール, *n*-, *i*-プロピルアルコール中の文献値⁶⁾。

で生成する PMAA の立体規則度はその重合系に共存するいかなる溶媒分子の影響も受けず, 固有な値を持つことになる。従って TIT はアレニウス・プロット ($\log(P_I/P_S) \sim 1/T$) の交叉温度を意味する。

(3) 式を(2)式に代入すると TIT (182°C) における立体規則度は $P_I = 0.324$, $P_S = 0.676$ と容易に求められた。図1に Lando らの結果⁹⁾をプロットするとほぼ同じ傾斜となることより, TIT 182°C の値は信頼できる桁数にあると考えられる。PMMA の場合の TIT は 74°C でありガラス転移点と近似した値を示したこと^{1,2)}より推察して, PMAA のこのかなり高い TIT 値は, PMAA 分子鎖が可とう性に乏しく不熔融性(分解開始点は約 200°C)であることより妥当であると思われる。TIT とその温度の立体規則度については, 他のメタクリル酸アルキルの結果と比較の上 3.3 で再述する。

3.2 PMAA の立体規則性の溶媒効果

ΔH_s^i (または ΔS_s^i) がより大きいことはその溶媒中で同温度における他の溶媒中の重合よりシンジオタクチック規則度 (P_S) が大きい重合体が生成することであり, 表1の結果よりアルコール溶媒がそれに相当する。イソプロピルアルコールからトルエンへと ΔH_s^i が減少するにつれて溶媒分子と MAA の相互作用も減少する傾向がみられるので各種の溶媒分子の物理常数と ΔH_s^i の相関性を検討したが表1の結果を説明付けるものはなかった。重合中に生成してくる重合体のみかけの溶解性も表1に示したようにまったく無関係である。これは Schröder⁵⁾も認めていることである。MMA の場合は重合中に重合物を析出する系では ΔS_s^i が負符号をとり, 高分子鎖の溶媒親和性が立体規則性の発現に関係するとみられた事実^{1,2)}と極めて対照的な結果であった。MAA の場合はすでに生成した分子鎖の溶, 不溶と関係なく溶液系にある生長末端単位, 溶媒分子, 単量体の三者間の相互作用に立体規則性の発現が依存すると考えられ, その相互作用も単に溶媒分子～単量体間の水素結合生成エネルギーでは説明できない。この複雑

11) 加藤嘉則, 西岡篤夫, 工化, 68, 1461 (1965)。

12) J. W. L. Fordham, *J. Polym. Sci.*, 39, 321 (1959)。

13) F. A. Bovey *ibid.* 46, 59 (1960)。

図2 メタクリル酸の直鎖状アルコール (上の曲線) と脂肪酸カルボン酸 (下の曲線) 中で生ずる立体規則性の溶媒効果

な機構を明らかにするため若干の条件変化を試みた。

溶媒として最も大きい ΔH_s^i を示すアルコール系 (表1) と MMA の場合に最も顕著な結果を与えた脂肪酸カルボン酸^{1,2)} を選択し、それぞれ一連の溶媒中で 60°C の重合を行なった。TIT とその温度での立体規則度を用い ΔH_s^i と ΔS_s^i を求めた結果を表1の中、下段に、また図2で示した。

アルコール系溶媒では *n*-ブタノール、脂肪酸カルボン酸ではカプロン酸^{*4} がそれぞれ立体規則性を最大にする溶媒であった。同様の結果は MMA の脂肪酸カルボン酸中の重合でえられ、吉草酸を用いたとき立体規則性が最大となり、溶媒の質量が単量体とはほぼ同一である外に溶媒の融点が高いことが必要条件であると推論した^{1,2)}。しかし本実験の結果 (図2) では溶媒分子中の炭素数の奇偶に応じて多少ジグザグ傾向 (カルボン酸の融点の傾向) を示しているが、溶媒化合物の融点、沸点などの基礎物性の中で図2の傾向を説明するものはなかった。以上の事実より本題の溶媒効果を同族系の溶媒で検討するかぎり、単量体と近似する質量を持つ溶媒中で最も立体規則性が大きくなると結論できる。あるいは同一質量は必要条件ではなく、一般に“質量効果”と表現できると推察される。この効果の今一つの例証として塩化ビニルのアルデヒド溶媒中の立体規則性増加に関する結果¹⁴⁾ を詳細に検討すると炭素数 1~6 の間でブチルアルデヒド中で立体規則性が最大になる²⁾ ことも溶媒効果の中に“質量効果”の存在を推測させる結果である。

さらに溶媒の濃度変化に関する検討は図2の結果に基づき、 ΔH_s^i の最大値を与える *n*-ブタノールを選び、0°C の重合を行い、えられた結果を図3に示した。

MAA では希釈するほど、すなわち生長末端に付加する単量体以外の単量体分子が末端近傍に少いことが立体規則性の増大に好ましい条件である。一方 MMA では単量体と溶媒の適当なモル

図3 メタクリル酸の *n*-ブタノール中の 0°C 重合により生ずる立体規則度 (P_s) の溶媒濃度の影響

表2 メタクリル酸の立体規則性生長に関する熱力学パラメーターの比較

溶 媒	ΔH_s^i (kcal/mol)	ΔS_s^i (e. u.)	文 献
メタノール	1.51	1.86	本 実 験
〃	1.2	1.5	3)
〃	0.8	-0.4	6)
<i>n</i> -プロピルアルコール	1.61	2.08	本 実 験
〃	0.93	-0.25	6)
<i>i</i> -プロパノール	1.45	1.55	本 実 験
〃	1.75	1.7	6)
水	0.96	0.71	本 実 験
〃	0.9(pH: 2)	—	4)
〃	1.3(pH: 10)	—	4)

比の処で立体規則性が最大となった結果²⁾ と対照的であった。単量体の種類によって、溶媒分子から受ける立体規則性生成の影響は、機構的に大きな相異があることがわかった。

以上の考察は著者ら自身の実験結果のみに基づいてなされてきたが、すでに ΔH_s^i , ΔS_s^i について若干の報告^{3,4,6)} がありこれらの数値も本実験の結果の中に同列に評価すべきであったが、本実験と共通する溶媒について表2と一部は図1に示したように、測定者間の大きな誤差のため不可能であった。

3.3 各種のメタクリル酸アルキルに対する補償効果と TIT

先に MMA^{1,2)} と MAA (3.1) について各種の溶媒中で補償効果の成立と TIT 値を提示したが、未だ例証が少なく物理的意味も推測の域を出ない。従ってここでは各種のメタクリル酸アルキルについて補償効果を検討し、一連の TIT よりその物理的意味

表3 メタクリル酸アルキル (R) エステルの立体規則性生長に関する熱力学的パラメーター

単量体の R	溶 媒	重合温度 (°C)	ΔH_s^i (cal/mol)	ΔS_s^i (e. u.)
エチル	吉草酸	60, 120	1029	0.892
	なし	0, 100	823	0.160
	トルエン	60, 120	755	0.114
<i>n</i> -プロピル	トルエン	-20, 60	977	1.08
	なし	-40, 120	891	0.416
	プロピオン酸	-40, 20	587	-0.759
<i>i</i> -プロピル	なし	0, 60	1225	1.53
	トルエン	-20, 60	1140	1.33
	トルエン	20, 120	1141	1.20
<i>n</i> -ブチル	なし	20, 120	1094	0.993
	プロピオン酸	-40, 60	1038	0.772
	トルエン	0, 120	1076	0.988
<i>i</i> -ブチル	プロピオン酸	-20, 60	882	0.317
	なし	-20, 60	667	-0.413
	トルエン	0, 120	1092	1.01
<i>n</i> -ヘキシル	なし	-20, 120	914	0.470
	プロピオン酸	-40, 120	528	-0.820
	トルエン	0, 120	1092	1.01

*4 NMR 測定誤差を考慮して、吉草酸が最大の ΔH_s^i を与える溶媒であったかも知れない。ここではカプロン酸としておく。

14) I. Rosen, P. H. Burleigh, J. F. Gillespie, *J. Polym. Sci.*, **54**, 31 (1961).

を考察する。

まづメチル以外の数種のメタクリル酸アルキルについて行なった結果を表3に示した。MMA の場合の結果^{1,2)}を参考の上、 $\Delta H_s^{\ddagger}$ 値ができるだけ広く分布するように、カルボン酸、トルエンと無溶媒の重合条件を選び、 $\Delta H_s^{\ddagger}$ 値の誤差を少なくするため重合温度2点は差が大きくなるように設定した。

表3に示した単量体毎に配列した $\Delta H_s^{\ddagger}$ 値の大きさの順と、相当する溶媒の順位は必ずしも一致しなかった。単量体～溶媒種の組合せごとに溶媒効果が複雑に変化するためと考えられるが、さらに詳細な考察はそれぞれの精細な実験結果が必要であり別の機会に委ねた。

表3に示した結果に基づき補償効果の定数項と TIT を計算して表4に他の物性値とともに示した。

TIT は前述のようにその温度で生成する立体規則度が溶媒に無関係になる温度である。従って TIT と関係する物性は重合体に求めねばならない。種々検討した結果、重合体の転移温度がそれに相当する模様であるので表4にガラス転移点¹⁵⁾(T_g)、Brittle Point¹⁶⁾、熱力学的二次転移点^{17,18)}(T_2) を示した。TIT との相

表4 各種のメタクリル酸アルキルで求めた補償効果と物性値

メタクリル酸 アルキル	補償効果		重合体の転移温度(°C)			TITでの立体規則度	
	定数項 (cal/mol)	TIT (°C)	T_g ^{b)}	Brittle Point ^{c)}	T_2 ^{d)}	P_s	P_t
メチル ^{a)}	778±23	74±35	105	90	52	0.756	0.244
エチル	745±32	39±38	65	50	-10	0.769	0.231
n-プロピル	779±42	-25±41	35	36	—	0.829	0.171
i-プロピル	817	-43	—	—	—	0.857	0.143
n-ブチル	854±2	-37±4	20	16	-87	0.861	0.139
i-ブチル	789±1	21±3	—	54	—	0.794	0.206
n-ヘキシル	778±7	30±11	-5	—	-167	0.785	0.215
メタクリル酸	664±54	182±67	—	—	—	0.676	0.324

a) 前報告^{1,2)}の値

b) ガラス転移点：文献 15) より

c) 文献 16) より

d) 熱力学的二次転移点¹⁷⁾：文献 18) より引用した。

図4 TIT とポリメタクリル酸アルキルの転移温度の関係

○: T_g , ●: Brittle Point, ●: T_2

図中の略号はアルキル基を示す。中央の細い破断線は TIT 線を示す。

図5 TIT とその温度で生ずる立体規則度 P_s の関係

関性は単量体のアルキル基が C_4 以内で図4に示したように明確に関係付けられることがわかった。

T_g (または Brittle Point) は実験値であり緩和時間のため高目な値であるといわれる¹⁸⁾。図4で見ると TIT より $20\sim 60^\circ\text{C}$ 高い。一方 T_2 は理論値であり TIT より $20\sim 60^\circ\text{C}$ 低いことがわかる。すなわち TIT は二次転移温度の実験値と理論値の中間に位する。アルキル基が長鎖となり n -ヘキシルの場合は図4の傾向からまったく外れることは、パラフィン鎖同志の分子凝集エネルギーが TIT に関係しているためと考えられる。表4と図4の結果の妥当性は TIT における立体規則度 (P_s) より判断することができた。すなわち図5でそれらの実験点は一つの曲線上に分布していることは大きな誤差を含まないと考えられた。また図5の傾向はメタクリル酸も含めて同一の酸残基 ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{COO}-$) を持つ単量体由来の共通効果が現れたものと考えられる。

TIT と二次転移温度のよい対応 (図4) より両者は等価な数値と未だ判断できない。前者は溶液系で誘導された温度であり、後者は固体物性値である。また重合反応に関する諸恒数が重合体の物性値と関係付けられた例もない。しかし TIT は明らかに立体規則性生成に関する機構的臨界点を現わしており、TIT 以下では、 $\Delta H_s^{\ddagger}$ のより大きい値に相当する溶媒ほどシンジオタクチック規則度が大きくなるに反し、TIT 以上では $\Delta H_s^{\ddagger}$ が小さい程その規則度が大きい。現在の処実験誤差以内で立体規則性の温度依存性は TIT をつうじて直線的に評価できる。またそのように評価する限り TIT の上下における上記の傾向は等価に判断せねばならない。しかしこのような溶媒効果を同一のモデル機構で想定することは困難である。再び TIT と転移点との関係する事実に立脚すれば生長しつつある分子は液相系にあるにもかかわらず、立体規則性の発現に関係する分子鎖の運動状態は TIT の上下で相違するべきであると考えられる。すなわち TIT の上下で立体規則性生長機構に相違があるはずである。もし厳密な実験と NMR 測定精度の向上によれば、TIT は立体規則度の各種溶媒中における温度依存性の共通な屈折点を与えるものと推察される。

(昭和 45 年 4 月、日本化学会第 23 年会一部発表)

本研究にさいし、未発表の T_2 値を使用させていただいた電気試験所斎藤省吾博士、実験に助力いただいた本研究所の鶴沢洵、一条憲治、南 順子の諸氏に厚く感謝致します。

- 15) S. Rogers, L. Mandelkern, *J. Phys. Chem.*, **61**, 985(1957).
- 16) C.E. Rehberg, C.H. Fisher, *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 1429(1948).
- 17) J. H. Gibbs, E. A. DiMarzio, G. Adam, *J. Chem. Phys.*, **28**, 373 (1958); **43**, 139 (1965).
- 18) 斎藤省吾, 未報告数値 (私信より)。