ラジカル重合によるポリメタクリル酸メチルの立体規則度の重合率および分子量依存性

(昭和 45 年 5 月 7 日 受理)

安藤 勲・西岡 篤夫^{*1}

メタクリル酸メチルのラジカル重合物の立体規則度と重合率および分子量との関係を研究した。0°C, 22.5°C, 60°C および 100°C で重合を行ない、立体規則度 (トリアド: I, H, S) は NMR スペクトルから求めた。低重合率ではこれらの値は重合率によらず一定であるが、高重合率では S が若干減少し、 I および H が増加した。また上記の試料の分子量分別物の立体規則度は高重合率試料の場合分子量により若干変化することが見出された。

1 緒 言

鎖状高分子を特徴づける基本的な量として平均分子量と分子量分布の二つが先ずあげられるが、構造を規定する量として立体規則度を第 3 の因子としてあげることができる。ところで平均分子量とその分布が不可分の関係にあるように、実測される立体規則度はその分布の平均量であるから立体規則度の分子量依存性についても考える必要がある。

近年、立体規則性の測定は著しく一般化した、その分子量依存性については詳しい研究がない。ラジカル重合の場合生成した高分子の立体規則性は生長反応の速度定数 k_p により決るが定常状態の重合においては k_p はほぼ一定の値をとり、分子量は k_p のほか一般に停止速度定数 k_t および連鎖移動定数に依存するので¹⁾、立体規則性は分子量に依存しないことが予想される。しかし重合率が高くなった場合にはゲル効果など²⁾ が起るので k_p が低重合率の時の値と異なることも考えられ、したがって立体規則性が変化する可能性がある。このような場合には重合物の立体規則性には若干分子量依存性を生ずることも考えられる。

著者らは以上の考えを検討するためにメタクリル酸メチル (MMA) のラジカル重合を 0°C~100°C で行ない、重合率の低いものと高いものについて分子量分別を行ない、得られた分別物の立体規則度を NMR スペクトルにより測定した結果、ポリメタクリル酸メチル (PMMA) の立体規則度は高重合率において若干変化しかつその分別物の立体規則度は分子量依存性を若干示すことを見出したので報告する。

2 実 験

2.1 試薬および溶媒

重合に用いた MMA は常法³⁾により精製し、また溶媒に用いたトルエン、ベンゼン、アセトン、テトラヒドロフランは Na で乾燥したのち蒸留した。メタノールは市販品をそのまま用いた。ニトロメタンは五酸化リンで乾燥したのち蒸留した。触媒として用いた過酸化ベンゾイル (BPO) は市販品をクロロホルムで溶解したのちメタノール中に注いで析出させて精製した。アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) は市販特級品をそのまま用いた。

^{*1} Isao ANDO, Atsuo NISHIOKA 東京工業大学工学部高分子工学科: 東京都目黒区大岡山。

1) G. V. Schulz, *Z. phys. Chem.*, **B 34**, 25 (1939).

2) E. Trommsdorff, H. Kohle, P. Lagally, *Makromol. Chem.*, **1**, 169 (1947).

3) 神原周等編, “高分子実験学講座第 9 巻 単量体合成法”, 共立 (1957), p. 141.

2.2 重合方法

重合は $\pm 0.2^\circ\text{C}$ に調節された恒温油槽を用いて封管中で行なったのち、メタノールで沈殿させ、さらにベンゼンで溶解しメタノール中に注いで再沈させ、室温で真空乾燥した。重合条件は表 1 ~ 表 6 に示した。また紫外線 (UV) 重合の場合は和光電気 (株) 製 300W 低圧水銀ランプを用い、封管を低温用恒温水槽に入れて上方から照射した。

2.3 分別試料

立体規則度の分子量依存性をしらべるため重合物を分別沈殿法により分別した。分別はアセトンを溶媒として濃度 0.5% の溶液をつくり、これに沈殿剤として水を加えて $30 \pm 0.2^\circ\text{C}$ で行なった。分別に用いた重合物は 4 種で重合条件と分別区分数を表 1 に示した。

表 1 分別試料

試 料	重合温度 (°C)	重 合 法	重 合 率 (%)	分別区分
A-4	60	溶液 (トルエン)	26.8	16
A-6	"	"	92.6	24
C-8	"	パ ル ク	11.8	12
C-6	"	"	100	12

触媒: BPO 0.5 mol %

2.4 分子量分布の測定

分子量分布の測定は Waters Associates 社製のゲル透過クロマトグラフ (GPC) 装置により行なった。テトラヒドロフランを溶媒として用い、濃度 0.5% で、カラムには試料側に 10^7 , 10^6 , $10^5 \text{ \AA}$ のゲルを、基準側に 10^4 , 10^3 , $10^2 \text{ \AA}$ のゲルを用い、流速は 1 カウント 5 分とした。また試料の分子量は Fox ら⁴⁾の粘度式を用いて求めた。

2.5 NMR による立体規則度の測定

NMR スペクトルの測定には日本電子 (株) 製 JNM 4H-100 型分光器 (100 MHz) を用いた。立体規則度は前報⁵⁾に述べたように、 α -メチル基のトリアド (アイソタクティック: I , ヘテロタクティック: H , シンジオタクティック: S) の各シグナルの飽和が無視できてしかも誤差が最も小さくなるような高周波磁場をえらび、各シグナルのシフト差が最も大きい溶媒ニトロメタンを用い、濃度 8%, 温度 120°C で測定し、得られたチャートから面積法で求めた。上記の条件で得られたスペクトルの分離は極めてよかったので立体規則度の定量的誤差は 1% 以下であった。

4) T. G. Fox, J. B. Kinsmer, H. F. Mason, E. M. Schuele, *Polym.*, **3**, 91 (1962).

5) 安藤 勲, 西岡篤夫, 工化, **73**, 375 (1970).

3 結 果

3-1 立体規則度と重合率

0°C, 22.5°C, 60°C および 100°C で重合時間をかえて得られた試料の立体規則度を表 2~表 6 に示した。これらの表から溶液およびバルク重合のいずれの場合も低重合率の領域では立体規則度はほとんど一定であるが、この領域からはずれた高重合率の場合は立体規則度が変化することがわかる。この表に示したダイアッド (アイソタクティック: i , シンジオタクティック: s) の値は $i=I+H/2$, $s=S+H/2$ により求めたものである。高重合率になると S と s が減少し, H , I および i が増加する傾向がある。これに対し HM 系列は若干異なる傾向を示し, S と s は極大値を, I , H および i は極小値を示すほか $4IS/H^2$ が低重合率の HM-1 および HM-2 ではそれぞれ 0.48 および 0.68 となって他の系列

表 2 DH 系列の立体規則度の重合率依存 (0°C, 紫外線溶液重合)

試 料	重合時間 (hr)	重合率 (%)	$\bar{M}_v \times 10^{-4}$	トリアッド			$4IS/H^2$
				I (%)	H (%)	S (%)	
DH-3	2.5	5.3	3.95	2.6	29.6	67.8	0.98
DH-4	8.0	11.0	3.11	2.8	29.7	67.5	0.84
DH-1	10.0	14.9	2.92	2.7	29.6	67.7	0.85
DH-2	36.0	39.1	5.73	2.8	29.6	67.6	0.85
DH-5	47.0	65.1	5.82	3.1	32.3	64.6	0.77

$\bar{M}_v$: 粘度平均分子量, 溶媒はトルエンでベンゾンを 1% 溶し, モノマーと溶媒の体積比は 1/2 である。

表 3 HM 系列の立体規則度の重合率依存 (22.5°C, バルク紫外線重合)

試 料	重合時間 (hr)	重合率 (%)	$\bar{M}_v \times 10^{-5}$	トリアッド			$4IS/H^2$
				I (%)	H (%)	S (%)	
HM-1	0.5	2.4	1.37	2.6	36.3	61.1	0.48
HM-2	1.0	8.0	1.60	3.2	34.4	62.4	0.68
HM-5	2.5	12.0	1.95	3.7	33.2	63.1	0.84
HM-6	3.25	17.0	2.05	3.5	33.0	63.5	0.81
HM-7	4.0	20.7	2.62	3.4	32.9	63.7	0.80
HM-9	4.3	28.1	4.21	3.2	31.4	65.4	0.86
HM-11	5.0	57.5	10.40	3.3	31.7	65.0	0.87
HM-8	6.0	100	11.40	4.0	31.9	64.1	0.99

AIBN を $2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 加えた。

表 4 A 系列の立体規則度の重合率依存 (60°C, トルエン溶液重合)

試 料	重合時間 (hr)	重合率 (%)	$\bar{M}_v \times 10^{-5}$	トリアッド			$4IS/H^2$
				I (%)	H (%)	S (%)	
A-1	0.5	2.1	3.65	3.9	33.6	62.5	0.86
A-2	4	15.2	2.41	3.9	33.6	62.5	0.85
A-4	7	26.8	2.10	4.0	33.6	62.4	0.90
A-3	17.5	71.2	1.66	4.1	34.4	61.5	0.85
A-6	21.0	92.6	1.54	4.1	34.8	60.1	0.83

モノマーと溶媒の体積比は 1/2 で, BPO を 0.5 mol % 加えた。

表 5 C 系列の立体規則度の重合率依存 (60°C, バルク重合)

試 料	重合時間 (hr)	重合率 (%)	$\bar{M}_v \times 10^{-5}$	トリアッド			$4IS/H^2$
				I (%)	H (%)	S (%)	
C-1	0.5	5.0	2.1	4.6	35.6	59.8	0.87
C-8	1.2	11.8	2.0	4.6	35.8	59.6	0.85
C-2	1.4	17.2	2.4	4.6	35.6	59.8	0.87
C-3	2.5	38.4	3.2	4.5	36.5	59.0	0.80
C-4	6.0	98.0	3.5	4.9	38.6	56.5	0.74
C-6	6.5	100.0	3.5	5.0	38.5	56.5	0.76

BPO を 0.5 mol % 加えた。

表 6 D 系列の立体規則度の重合率依存 (100°C, トルエン溶液重合)

試 料	重合時間 (min)	重合率 (%)	$\bar{M}_v \times 10^{-4}$	トリアッド			$4IS/H^2$
				I (%)	H (%)	S (%)	
D-1	4.0	2.9	5.60	5.3	37.3	57.4	0.88
D-2	9.0	18.0	4.70	5.3	37.6	57.4	0.88
D-3	20.0	35.4	3.70	5.4	37.5	57.1	0.88
D-5	50.0	67.8	2.37	5.7	37.9	56.4	0.88
D-6	200.0	84.0	2.20	5.6	38.7	55.7	0.84
D-7	210.0	86.4	2.10	5.5	38.7	55.8	0.86

モノマーと溶媒の体積比は 1/2 で, BPO を 0.5 mol % 加えた。

の値に比べて小さい値を示すことが注目される。

3-2 立体規則度と分子量

表 4 と表 6 からトルエン中で重合した場合重合率の増加とともに分子量が低下していることがわかる。これは溶媒であるトルエンへの連鎖移動によるものと思われる。他方バルク重合の場合は分子量は増大する傾向が認められる。これら重合率と分子量分布の関係は図 1 に示したように溶液重合の場合は高重合率になると分子量分布は低分子量側へ若干シフトし, バルク重合では逆に高重合率になるとおのおのの低分子量および高分子量成分が増加することによる。そこで立体規則度の分子量依存性を調べるために表 1 に示した 4 種の試料を分別して立体規則度を測定すると表 7 およ

図 1 A 系列 (a) と C 系列 (b) の分子量分布曲線 (GPC による)

(a) (1): A-6, (2): A-4, (b) (1): C-6, (2): C-3, (3): C-6

表 7 A-4 および A-6 の立体規則度の分子量依存

試 料	$\overline{M}_V$ $\times 10^{-5}$	ト リ ア ッ ド			$\frac{4IS}{H^2}$	
		I (%)	H (%)	S (%)		
A-4	F-1 _a	6.35	3.9	33.6	62.5	0.87
	F-2 _a	4.32	4.2	33.5	62.3	0.94
	F-3 _a	2.06	4.0	33.6	62.4	0.88
	F-5	2.04	3.8	33.5	62.7	0.84
	F-7 _a	1.37	3.9	33.5	62.6	0.86
	F-9	0.50	4.1	33.6	62.3	0.89
A-6	P-1-2	3.67	4.4	34.4	61.2	0.92
	P-4	2.10	4.3	34.7	61.0	0.87
	P-8	1.46	3.8	35.6	60.6	0.73
	P-12	0.82	3.8	35.7	60.5	0.72
	P-15	0.65	4.1	35.5	60.4	0.67
	P-18	0.53	3.9	36.1	60.0	0.72

び表 8 が得られた。そして分子量と立体規則度の関係を図 2 および図 3 に示した。これによると溶液およびバルク重合のいずれの

表 8 C-8 および C-6 の立体規則度の分子量依存

試料	$\overline{M}_V$ $\times 10^{-5}$	トリアッド			$\frac{4IS}{H^2}$	
		I (%)	H (%)	S (%)		
C-8	C-8-1	3.94	4.1	35.4	60.5	0.78
	C-8-3	2.60	4.4	35.6	60.0	0.83
	C-8-5	1.60	4.7	35.7	59.6	0.88
	C-8-7	0.82	4.0	36.0	60.0	0.75
	C-8-8	0.60	4.4	36.0	59.6	0.81
C-6	C-6-2-1	10.80	5.6	37.0	57.4	0.93
	C-6-2-2	8.50	5.5	36.3	58.2	0.97
	C-6-1-2	5.40	4.7	35.9	59.4	0.86
	C-6-4	2.73	5.5	37.0	57.5	0.92
	C-6-6	0.50	6.6	39.4	54.1	0.92
	C-6-7	0.45	6.3	39.5	54.2	0.88

図 2 A-4 および A-6 の立体規則度の分子量依存

○: A-4 (トリアッド), ●: A-6 (トリアッド), □: A-4 (ダイアド)
■: A-6 (ダイアド), △: A-4 の未分別, ▲: A-6 の未分別

図 3 C-8 および C-6 の立体規則度の分子量依存

○: C-8 (トリアッド), ●: C-6 (トリアッド), □: C-8 (ダイアド)
■: C-6 (ダイアド), △: C-8 の未分別, ▲: C-6 の未分別

場合も低重合率試料では立体規則度は分子量に依存しないが高重合率になると溶液重合の場合低分子量側ほど立体規則度の変化が大きく、バルク重合の場合低分子量側の変化に加えて高分子量側にも変化が認められる。

4 考 察

前述の実験結果から、ラジカル重合の場合立体規則度は高重合率になるとシンジオ成分が若干減少する傾向が溶液およびバルク重合のいずれにも認められ、また紫外線重合の場合は逆に増加し、トリアッドの値も前者の場合とかなり異なる挙動を示す。また高重合率になると溶液重合では低分子量成分がまたバルク重合では高分子量成分が増加し、これらが何れも低分子量になるほどシンジオの成分が減少する傾向が認められる。このような結果をラジカル重合に関する従来の理論や他の実験とあわせて若干考察を加えてみよう。

まず紫外線重合物の例について考えてみよう。このようなバルクの紫外線重合については Hayden⁶⁾の実験があり、彼らは重合の生長速度定数 k_p を測定し、約 40~50% の重合率で極大があることを報告している。一方著者らの得た立体規則度においてシンジオ成分もまたこの重合率の近くで極大を示しており、類似した傾向がある。そこで k_p に立体規則性を含めて考えてみた。

生長速度定数 k_p は時間 t の関数として次のように表わすことができる⁷⁾。

$$k_p(t) = \frac{kT}{h} \exp\left(\frac{-\Delta F_p(t)}{kT}\right) \quad (1)$$

ただし k , T , h および $\Delta F_p(t)$ はおのおのボルツマン定数、絶対温度、プランク定数および生長反応の活性化自由エネルギーである。

まずダイアドの場合の理想的なアイソタクティックおよびシンジオタクティックの重合反応の生長速度定数をおおの k_{p_i} , k_{p_s} として次のように表わす。

$$k_{p_i} = \frac{kT}{h} \exp\left(\frac{-\Delta F_{p_i}}{kT}\right) \quad (2-1)$$

$$k_{p_s} = \frac{kT}{h} \exp\left(\frac{-\Delta F_{p_s}}{kT}\right) \quad (2-2)$$

ただし ΔF_{p_i} および ΔF_{p_s} は理想的なアイソタクティックおよびシンジオタクティックの重合が生ずるときの活性化自由エネルギーである。

実際に重合が生ずるときはアイソ付加とシンジオ付加が競争的に起り、 k_p が時間的に変るのは ΔF_p が時間的に変るからで、これが時間的に変ることは ΔF_{p_i} および ΔF_{p_s} を定数と考える以上次のような加成性を仮定することは不合理ではないと思われる。

$$\begin{aligned} \Delta F_p(t) &= p_i(t)\Delta F_{p_i} + (1-p_i(t))\Delta F_{p_s} \\ &= p_i(t)\Delta F_{p_i} + p_s(t)\Delta F_{p_s} \end{aligned} \quad (3)$$

ただし、 $p_i(t)$ および $p_s(t)$ は $t=0$ 重合が開始されてから時刻 t を経た時のダイアドのアイソタクティックおよ

6) P. Hayden, H. Melville, *J. Polym. Sci.*, 43, 201 (1960).

7) S. Glasstone, K. J. Laidler, H. Eyring, "The theory of rate Process", McGraw-Hill Book Co., Inc., New York (1941).

びシンジオタクティックの分率で i および s に等しい。このように仮定すると

$$k_p(t) = k_{p_i} p_i(t) \cdot k_{p_s} (1 - p_i(t)) \quad (4)$$

を導くことができる。すなわち時刻 t_1 および t_2 における k_p の比は

$$\frac{k_p(t_1)}{k_p(t_2)} = \left(\frac{k_{p_s}}{k_{p_i}} \right)^{p_i(t_2) - p_i(t_1)} \quad (5)$$

ただし $t_2 > t_1$

(k_{p_s}/k_{p_i}) は一定温度では定数であり、一方 PMMA のラジカル重合の場合シンジオタクティック成分が富んでいることから $k_{p_s} > k_{p_i}$ となる。ここで Hayden ら⁸⁾の実験が著者らの HM 系列の重合条件と略々同じであると考えられることから k_p の重合率依存性が著者らの場合にもあると考えると重合率 40% 以下ではわずかな変化であるけれど $k_p(t_1) < k_p(t_2)$ であるから $p_i(t_2) < p_i(t_1)$ となり、したがって $p_s(t_2) > p_s(t_1)$ となり、他方 40% をこえると k_p が低下するために、 $k_{p_s} > k_{p_i}$ であるかぎり、上の関係は逆になり s に極大のあらわれることが定性的に理解される。これらのことから k_p と立体規則度が密接な関係にあることがわかる。トリアッドの重合率依存性はパラメーターが一つふえるので S と I についてはダイアッドと同様な傾向が推定されるが H については一義的に断定できない。

HM 系列以外の A, C および D 系列は重合温度が高いため k_p の測定が困難であり、これに関する詳細な情報が得られていないが一般に低重合率では k_p が重合率に対してほぼ一定であると考えられるので前述のような k_p と立体規則度の関係を仮定すれば低重合率では立体規則度が変化しないことも理解でき、さらに高重合率における変化は k_p によるものではないかと思われる。DH 系列は 0°C、紫外線重合である点では HM 系列に条件が類似しているが、低重合率で立体規則度が重合率に対して一定なのはこの場合が溶液重合のためではないかと思われる。

次に立体規則度の分子量依存性について考察してみよう。分子量分布は一般に k_p , k_t および溶媒への連鎖移動定数によって決まる。これらのパラメータの中で立体規則性に関連するのは k_p のみである。低重合率試料 A-4 および C-8 において k_p がほぼ一

定であれば立体規則度が分子量依存しないことが予想される。しかし高重合率試料 A-6 および C-6 においては立体規則度が若干変化しているので k_p の変化があることが考えられ、したがってまた分子量分布も変化し結果的に立体規則度が分子量に依存することが考えられる。高重合率の A-6 は高分子量側では低重合率の A-4 の立体規則度とほとんど一致するが、低分子量側では S と s が A-4 に比べて減少しており、 H , I と i は増加している。同時に高重合率において、低分子量の高分子が生成していることは図 1 の分子量分布曲線からも明らかであり、上の推論と矛盾しない。C 系列では高重合率において、高分子量側へ分子量分布がシフトしているために、C-6 は高分子量側で S と s が C-8 に比べて減少し、 H , I と i は増加している。また低分子量側の変化も高重合率成分によるものと思われる。以上のように高重合率における立体規則度の分子量依存性は k_p の変化によるものと考えることができる。

最後に立体規則度の特性比 $4IS/H^2$ の値について述べると、HM 以外の系列の結果からこの値は重合率に若干依存し、高重合率になるほど減少していることがわかる。ラジカル重合の立体規則性生長過程は一般に単純なベルヌイ過程に従うと考えられており、この比は理想的には 1 となることが期待されるが前報⁵⁾に述べたものも含めて著者らの実験結果では高重合試料の場合この比はいずれも 1 より若干外れており、さらに低重合率においても 1 より若干外れている。高重合率の場合とはもかくとして低重合率になる程この比が 1 に近づくことが期待されるのであるが著者らの結果はこの予想を確かめるまでにはいたらなかった。また HM 系列の $4IS/H^2$ は重合率とともに増加する傾向があり、この理由は不明である。以上のことを明らかにするためにはさらに詳細な検討を要するものと思われる。

k_p と立体規則性の関係については、 k_p の測定が高温でも容易にできるようになればさらに詳細な検討ができ今後の問題である。

(1968 年 4 月, 日本化学会第 21 年会および 1968 年 5 月, 高分子学会第 17 年次大会発表)