



高分子合成反応における 実験値の信頼性について

畑 田 耕 一*

重合反応の速度や収率あるいは生成ポリマーの物性の測定など重合反応に関するデータを得るのに機器分析によることが多い。分析機器の性能は最近とみに向上し、信頼性の高い分析値が得られるようになってきている。それでも同じ反応を同じ条件で異なる研究者が行うと結果が違ふことがある。単純なミスによることもあるが、意外に大きな展開の芽がかくされていることもある。ここでは「メタクリル酸メチルの BuLi による重合と生成ポリマーの立体規則性の測定」を一つのモデルとして筆者らが行った研究について述べる。

1. NMRスペクトルはどこまで信用できるか

ポリメタクリル酸メチルの立体規則性は通常 NMR スペクトルを用いて定量する。「NMR スペクトルではシグナル強度がプロトン濃度に正比例するので検量線なしに定量分析が行える。」とはどんな教科書にも書いてある。本当にそうになっているのかどうか、学部共通機器としての NMR 装置の管理を担当するようになってしばらくして無性に気になり出した。それで、数種類のポリメタクリル酸メチルを含めていくつかの標準試料についてスペクトルの測定条件とシグナル強度との関係を詳しく調べてみた。また同様な実験を他の大学や研究所の装置でもやらせて頂いた。その結果、良く管理されている装置を用いて適切な条件で測定を行えば、上記のシグナル強度とプロトン濃度との比例関係は±5%程度の精度で達成されることがわかった。NMR 装置の性能を表わすのにスペクトルの分解能と S/N 比を用いることが多いが、この両者とも非常に高いのに、シグナル強度の合わない装置がいくつかあったのも興味深い事実であ

った。また、このときに用いたポリマーの試料には、偶々微量の水が混入していてそのシグナル位置からスペクトル測定時の試料の温度を正確に求めることが出来た。その結果、装置によっては機器に表示される温度と実際の試料温度の間に 10° 近い隔りのあるものがあり、温度校正の必要性をあらためて痛感した次第である。いずれにしてもこの実験で得られた結論は、NMR による定量の精度は±5%程度であるが、重合反応とくにイオン重合の結果のバラツキはこれをはるかに越えているらしいということであった。そこで次に重合反応のバラツキとその原因をさぐることになった。

2. 重合反応の結果がばらつくのは何故か。

メタクリル酸メチルをトルエン中 BuLi を開始剤として-78°Cでアニオン重合させるとイソタクトポリマーが出来るのであるが、重合反応結果のバラツキとその原因を調べるに当たって、まず、文献に報告されているこの条件で合成されたポリマーの立体規則性を調べてみたところ、イソタクト含量が研究者によりまちまちで、60~90%の範囲にばらついていることが分った。この大きなバラツキの原因は、論文に記載されていないかあるいは著者自身も気付かなかったような微妙な条件の相違やわずかな不純物の重合系への混入などによるものと考えられた。

そこで、先ず、研究室の大学院学生にこの重合反応を同じ日に同じ試薬と同じ器具を用いてやって貰った。イオン重合は、一般に空気中の酸素や水分など微量の不純物の影響を受け易いので、乾燥窒素気流下あるいは高真空下で行うのが常であるが、それでも誰がやっても直ぐにうまくゆくとは限らない。案の定、日頃イオン重合とつき合いのない学生の中には殆んどポリマーの出来ない者も居た。ところが不思議なことにイオン重合を研究テーマとしている学生の

*畑田耕一 (Koichi HATADA), 大阪大学, 基礎工学部, 合成化学科, 助教授, 理学博士, 高分子化学

中では、その習熟度の高い者の結果の方がポリマー収率も立体規則性も低くなっていた。上手な学生ほど収率の悪い原因はすぐに分った。この重合反応では、高分子量のポリマーとともにメタノールにも溶けるような分子量の低いオリゴマーが同時に出来るのであるが、我々の実験では反応混合物をメタノール中に投じて沈澱してくる高分子量ポリマーのみをとり出していた。のこった上澄液を濃縮してオリゴマーを回収すると一応イオン重合に馴れた者の実験ではすべてポリマーとオリゴマーの合計が仕込みモノマーに対して100%になった。下手なものほどポリマーが多かったのは、反応操作のどこかで空気中から微量の水を忍び込ませて開始剤のBuLiの一部を殺し、その実効濃度を下げてモノマーと開始剤との比率を高め、高分子量ポリマーを出来易くしていたためであった。勿論、うんと下手なものは開始剤の大部分を殺してしまうのでポリマーが出来ないわけである。

実験がまずいほどポリマーの立体規則性が高くなるのも微量の水の混入によるものであることは、重合系にあらかじめ少量の水を加えて実験を行うことで確かめられたが、その理由は直ぐにはわからなかった。それでBuLiで重合させたいいろいろな種類のポリメタクリル酸エステルを溶媒分別したうえで各フラクションの立体規則性を決めるとともに、全重水素化モノマーを合成してこれをC₄H₉Liで重合させ、生成ポリマーとオリゴマー分子のどこにどの様な形で開始剤のC₄H₉-基が結合しているかを¹H NMRと質量分析により詳しく調べた。その結果、メタクリル酸エステルのトルエン中BuLiによる重合系にはイソタクトポリマーをつくる活性種、シンジオタクトポリマーをつくる活性種およびオリゴマーの活性種の合計3種の活性種が存在することが明らかになった。BuLiは重合の開始段階でモノマーの炭素-炭素二重結合だけではなくカルボニル基とも反応し、後者の反応からはブチルイソプロペニルケトンとLiORとが生成する。



このLiORが配位した生長鎖がシンジオタクトポリマーを、そうでない生長鎖がイソタクトポリマーをつくる。重合系に微量の水が存在するとシンジオタクト活性種だけが選択的に壊されて、ポリマー全体としてのイソタクト含量が向上することが次第にわかって来た。また、オリゴマーが出来るのは、生長しかけたアニオンが反応性の高いブチルイソプロペニルケトンの攻撃を受けて反応性の低いアニオンになってしまうためであった。それでBuLiに比べてカルボニル攻撃を起こしにくい1,1-ジフェニルヘキシルリチウムを用いるとイソタクトポリマーのみを得ることができ、オリゴマーの生成もほぼ完全に抑えることが出来た。

重合データのバラツキの原因としてもう一つ考えねばならないのは攪拌の仕方である。特に開始剤とモノマーとの反応は非常に早いので、両者を混合するときのかきまぜの具合により重合の結果が大きく左右されることが予想される。そこで、開始剤の溶液をモノマー溶液の上に静かに加えて両者が二層に分れたままの状態で行って見た。この様にすると、開始反応は両溶液の界面で起こり重合反応はモノマー溶液中を上から下に向かって進行してゆくが、面白いことに出来てくるポリマーは通常の方法でつくったものよりもかなりイソタクト含量に富み規則性が高い。しかもイソタクト含量の増加は通常の方法によるポリマーの規則性の低いものほど著しく、従来、BuLiでは規則性の低いポリマーにしかならなかったモノマーのいくつかからイソタクトポリマーを得ることが出来た。この重合法を“静置重合”と名付けたわけであるが、イソタクト含量が増加するのは、反応の開始段階で生成するLiORの量が通常の方法に比べて少くなるうえ未反応のBuLiと錯体を作って開始剤溶液層中にとどまり、モノマー溶液の中に入ってゆかないのでシンジオタクト活性種の生成が抑えられるためであった。

この様にして重合データのバラツキに端を発した研究が、BuLiによるメタクリル酸エステルのアニオン重合の機構の解明と新しい重合法の開発へと展開していったわけである。