

メタクリル酸  $\beta$ -フェネチルのラジカル共重合性

(昭和 40 年 11 月 11 日 受理)

横田 健二・石井 義郎<sup>\*1</sup>

ラジカル重合でシンジオタクチック生長しやすいメタクリル酸  $\beta$ -フェネチルのラジカル共重合性を、スチレンまたはメタクリル酸メチルを相手モノマーとして 60°C の塊状共重合で検討した。

$M_1$	$M_2$	$r_1$	$r_2$
スチレン	メタクリル酸 $\beta$ -フェネチル	$0.55 \pm 0.03$	$0.51_5 \pm 0.09$
スチレン	メタクリル酸ベンジル	$0.48 \pm 0.04$	$0.42 \pm 0.07$
メタクリル酸メチル	メタクリル酸 $\beta$ -フェネチル	$1.09 \pm 0.23$	$1.33 \pm 0.50$
メタクリル酸メチル	メタクリル酸ベンジル	$0.78 \pm 0.10$	$1.38 \pm 0.09$

ポリスチレンラジカルまたはポリメタクリル酸メチルラジカルに対するこのモノマーの反応性 ( $\log 1/r_1$ ) を種々のメタクリル酸エステルの反応性の文献値と、エステル置換基の  $\sigma^*$  値について比較した。このモノマーはいずれのポリマーラジカルに対しても  $\beta$ -フェネチル基の  $\sigma^*$  値の割には反応性が低く、立体規則性における異常性の一部を定性的に説明できた。分子内  $\pi$ -コンプレックスをつくった生長ラジカルの仮定は  $Q_2$  値には都合悪く、 $e_2$  値には適合する。

## 1 緒 言

これまでの研究<sup>1,2)</sup>からメタクリル酸  $\beta$ -フェネチルの通常の温度におけるラジカル重合では他のメタクリル酸エステル類に比べシンジオタクチック生長が行なわれやすいことがわかった。この異常性を解明する一手段として本報ではこのモノマーとスチレンまたはメタクリル酸メチルとのラジカル共重合を行ない、そのモノマー反応性を他のメタクリル酸エステル類の値と比較した。

## 2 実 験

## 2.1 モノマー

メタクリル酸  $\beta$ -フェネチルとメタクリル酸ベンジルは前報<sup>2)</sup>のように合成し精製して用いた。蒸留に際してはかなりの初留を除きかつ純度 (主な不純物は原料アルコール) をガスクロマトグラフィーによって確めた。スチレンとメタクリル酸メチルは常法<sup>3)</sup>によって精製して用いた。

## 2.2 共重合

共重合は  $60.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$  においてアゾビスイソブチロニトリルを開始剤とする塊状重合で行なった。すなわちクロム酸混液、水および水蒸気で順次洗浄し乾燥した 15 mm $\phi$   $\times$  150 mm の硬質ガラス試験管に二種のモノマーを精秤し (全量約 40 mmol)、少量のアゾビスイソブチロニトリル (20 mg) を加えドライアイス-メタノール浴で内容物を凍結脱気し高純度の窒素 (99.999% と称する) を充填することを 3 度繰返したのち試験管を溶封した。これを 60°C の油浴に浸しときどきふりまぜて重合を行なった。内容物の粘性から低重合率の重合を期待して、微量のヒドロキノンを含むメタノール中にコポリマーを沈殿せしめ、さらに一度クロロホルム-メタノールで再沈殿を行なってからベンゼン溶液から凍結乾燥し、50°C で真空乾燥してコポリマー試料を得た。試料はいずれも白色羽毛状で、これを京都大学元素分析センターに依頼して C, H 分析を行ない、C% からコポリマー組成を求め、

<sup>\*1</sup> Kenji YOKOTA, Yoshio ISHII 名古屋大学工学部合成化学科：名古屋市千種区不老町。

1) (a) K. Yokota, Y. Ishii, *J. Polymer Sci.*, B-3, 771 (1965); (b) 横田, 石井, 工化, 68, 1473 (1965)。

2) 横田, 石井, 工化, 69, 1053 (1966)。

3) 大津, 竹本, “ビニル重合実験法”, 共立出版 (1960) p. 78, 91。

Fineman-Ross 法<sup>4)</sup>によってモノマー反応性比を算出した。

## 3 結 果

3.1 スチレン( $M_1$ )-メタクリル酸  $\beta$ -フェネチル( $M_2$ )の共重合

表 1 に仕込みモノマー組成, 重合率, 元素分析値 C% およびそれから計算したコポリマー組成を示した。実験番号 1~5 ではメタクリル酸  $\beta$ -フェネチルは塩化銅(I)を加えずに蒸留したものを用いた。

表 1 スチレン( $M_1$ )とメタクリル酸  $\beta$ -フェネチル( $M_2$ )の共重合<sup>a)</sup>

実験番号	仕込みモノマー組成 $M_2$ (モル分率)	重 合 率 (wt%)	コポリマー中の C(%) <sup>b)</sup>	コポリマー組成 $m_2$ (モル分率)
1	0.62532	8.70	80.36	0.586 <sub>1</sub>
2	0.52741	8.82	81.61	0.499 <sub>2</sub>
3	0.31507	7.98	84.19	0.343 <sub>8</sub>
4	0.17442	8.84	86.52	0.226 <sub>0</sub>
5	0.08198	10.55	88.79	0.127 <sub>2</sub>
6	0.78538	2.93	78.82	0.706 <sub>2</sub>
7	0.86516	2.15	77.50	0.822 <sub>7</sub>
8	0.72748	2.18	79.45	0.655 <sub>7</sub>
9	0.54160	2.48	80.80	0.554 <sub>4</sub>
10	0.53918	3.17	80.93	0.545 <sub>4</sub>
11	0.43577	3.08	82.10	0.467 <sub>4</sub>
12	0.35703	4.22	84.27	0.339 <sub>4</sub>
13	0.26606	3.97	84.19	0.343 <sub>8</sub>

a) 60.0  $\pm$  0.1°C 塊状 b) 2 点の平均値, 以下同じ

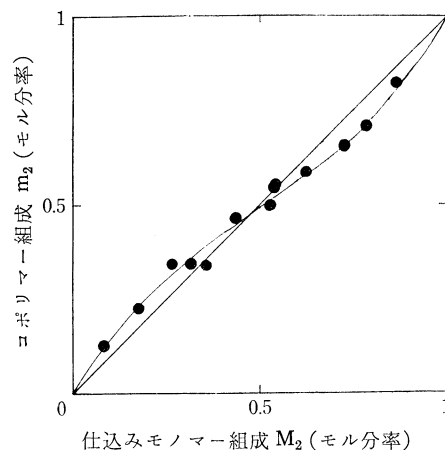


図 1 スチレン( $M_1$ )とメタクリル酸  $\beta$ -フェネチル( $M_2$ )の共重合, モノマー・コポリマー組成

曲線は  $r_1 = 0.55$ ,  $r_2 = 0.51_5$  による計算曲線

4) M. Fineman, S. D. Ross, *J. Polymer Sci.*, 5, 259(1950)。

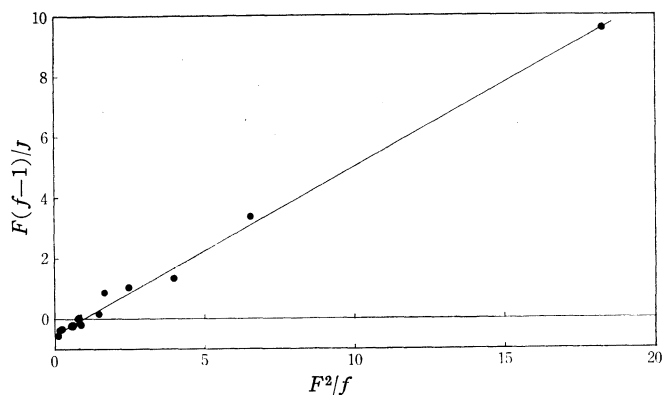


図2 スチレン( $M_1$ )とメタクリル酸  $\beta$ -フェネチル( $M_2$ )の共重合, Fineman-Ross プロット

用いたが, 結果に有意差は認められなかった。図1にモノマー, コポリマー組成を, 図2に Fineman-Ross のプロットを示した。

図2のプロットを危険率 5% にて直線回帰すれば

$$r_1 = 0.55 \pm 0.03 \quad r_2 = 0.51 \pm 0.09$$

を得る。

### 3.2 スチレン( $M_1$ )-メタクリル酸ベンジル( $M_2$ )の共重合

3.1 と同様に結果を表2, 図3, 図4に示した。その結果

$$r_1 = 0.48 \pm 0.04 \quad r_2 = 0.42 \pm 0.07$$

を得る。文献値<sup>5)</sup>は  $r_1 = 0.45$ ,  $r_2 = 0.51$  で, 今の結果は  $r_2$  がやや小さいが, これは重合率がやや低過ぎるためであろう。

### 3.3 メタクリル酸メチル( $M_1$ )とメタクリル酸 $\beta$ -フェネチル( $M_2$ )の共重合

この場合は図5, 図6でみられるようにバラツキが大きい\*2

表2 スチレン( $M_1$ )とメタクリル酸ベンジル( $M_2$ )の共重合

実験番号	仕込みモノマー組成 $M_2$ (モル分率)	重合率 (wt%)	コポリマー中の C(%)	コポリマー組成 $m_2$ (モル分率)
1	0.80671	1.78	78.17	0.722 <sub>3</sub>
2	0.70451	2.49	79.78	0.605 <sub>3</sub>
3	0.60873	2.64	80.15	0.580 <sub>1</sub>
4	0.50772	2.17	81.82	0.473 <sub>0</sub>
5	0.39925	2.96	82.52	0.432 <sub>7</sub>
6	0.30914	3.28	83.70	0.366 <sub>0</sub>
7	0.20518	3.19	85.40	0.279 <sub>0</sub>

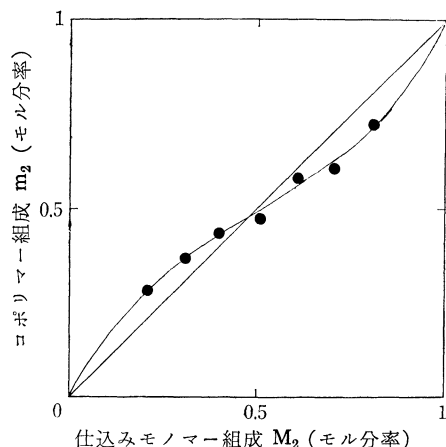


図3 スチレン( $M_1$ )とメタクリル酸ベンジル( $M_2$ )の共重合, モノマー・コポリマー組成

曲線は  $r_1 = 0.48$ ,  $r_2 = 0.42$  による計算曲線

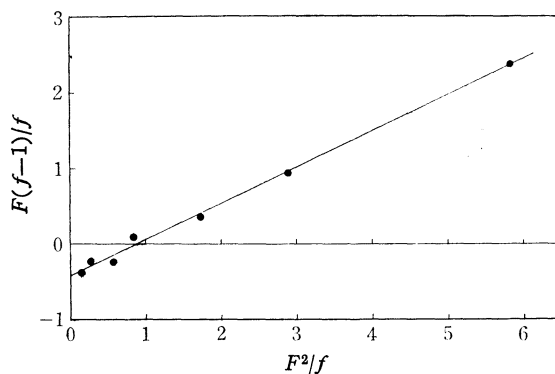


図4 スチレン( $M_1$ )とメタクリル酸ベンジル( $M_2$ )の共重合, Fineman-Ross プロット

いちおう直線回帰によって

$$r_1 = 1.09 \pm 0.23 \quad r_2 = 1.33 \pm 0.50$$

を得る。

### 3.4 メタクリル酸メチル( $M_1$ )とメタクリル酸ベンジル( $M_2$ )の共重合

表4, 図7, 図8の結果から

$$r_1 = 0.78 \pm 0.10 \quad r_2 = 1.38 \pm 0.09$$

を得た。文献値は  $r_1 = 0.93$ ,  $r_2 = 1.05$ <sup>6)</sup> または  $r_1 = 0.85 \pm 0.10$ ,  $r_2 = 1.14 \pm 0.10$ <sup>7)</sup> である。

表3 メタクリル酸メチル( $M_1$ )とメタクリル酸  $\beta$ -フェネチル( $M_2$ )の共重合

実験番号	仕込みモノマー組成 $M_2$ (モル分率)	重合率 (wt%)	コポリマー中の C(%)	コポリマー組成 $m_2$ (モル分率)
1	0.90100	1.32	74.62	0.871 <sub>1</sub>
2	0.78791	2.17	73.76	0.783 <sub>0</sub>
3	0.65005	2.48	72.32	0.653 <sub>7</sub>
4	0.50277	1.73	71.68	0.601 <sub>4</sub>
5	0.37853	1.39	69.45	0.441 <sub>3</sub>
6	0.26392	2.35	66.59	0.275 <sub>1</sub>
7	0.10825	2.50	62.76	0.101 <sub>2</sub>

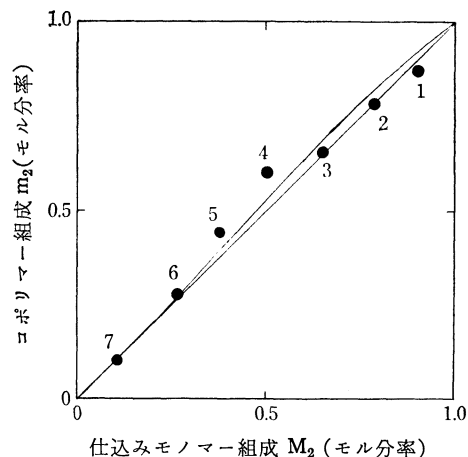


図5 メタクリル酸メチル( $M_1$ )とメタクリル酸  $\beta$ -フェネチル( $M_2$ )の共重合, モノマー・コポリマー組成  
曲線は  $r_1 = 1.09$ ,  $r_2 = 1.33$  による計算曲線

\*2 しかしこのバラツキは図6の Fineman-Ross プロットでは実験番号7から1に向って下方に彎曲した一定の傾向をもつ。さらに検討を要するが, みかけ上は  $M_2$  が大であるほど  $r_2$  が小, すなわち  $M_2$  ラジカルに  $M_2$  モノマーが付加しにくくなることを示す。

- 5) T. Otsu, T. Ito, M. Imoto, *J. Polymer Sci.*, B-3, 113 (1965).
- 6) J. C. Bevington, B. W. Malpass, *European Polymer J.*, 1, 19 (1965).
- 7) 伊藤, 山下, 工化, 68, 1469 (1965).

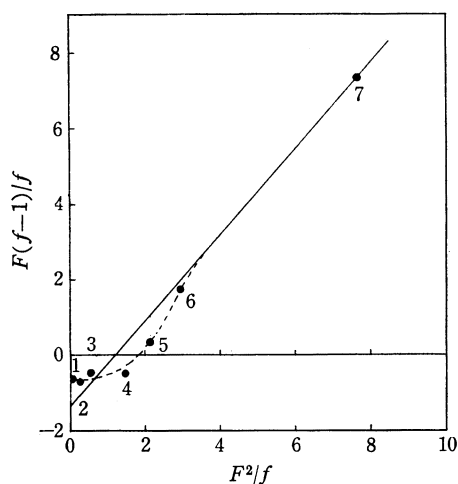


図6 メタクリル酸メチル ( $M_1$ ) とメタクリル酸  $\beta$ -フェネチル ( $M_2$ ) の共重合, Fineman-Ross プロット

添字は表3の実験番号

#### 4 考 察

大津ら<sup>5)</sup>はスチレン( $M_1$ )と種々のメタクリル酸エステル( $M_2$ )のラジカル共重合を行ない、ポリスチレンラジカルに対するメタクリル酸エステルの相対反応性比  $\log 1/r_1$  をエステル置換基の極性置換基数  $\sigma^{*8)}$  に対してプロットして直線関係を得た。そしてこの場合にはエステル置換基の立体置換基数<sup>8)</sup>は重要でなかった。このプロットに本報の 3・1 および 3・2 の結果をあてはめると図9となる。メタクリル酸  $\beta$ -フェネチルは  $C_6H_5CH_2CH_2$  基の  $\sigma^*$  値 (+0.08<sup>8)</sup>) の割には反応性が小さいことがわかる。同様なプロットをポリメタクリル酸メチルラジカルについて行なう

表4 メタクリル酸メチル ( $M_1$ ) とメタクリル酸ベンジル ( $M_2$ ) の共重合

実験番号	仕込みモノマー組成 $M_2$ (モル分率)	重 合 率 (wt%)	コポリマー中の $C$ (%)	コポリマー組成 $m_2$ (モル分率)
1	0.79952	6.40	73.52	0.846 <sub>B</sub>
2	0.70670	6.41	72.69	0.760 <sub>B</sub>
3	0.50853	6.89	70.55	0.576 <sub>B</sub>
4	0.40474	4.90	69.03	0.464 <sub>B</sub>
5	0.30666	5.00	67.79	0.382 <sub>B</sub>
6	0.20464	4.02	65.68	0.258 <sub>B</sub>

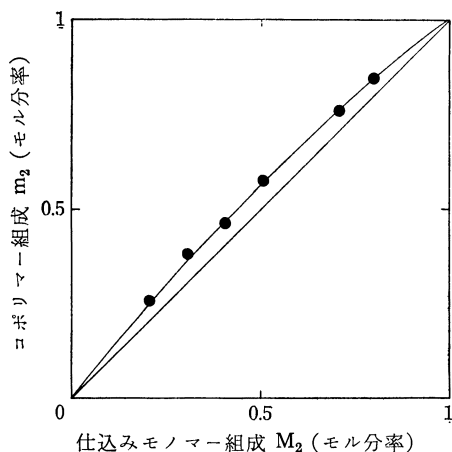


図7 メタクリルメチル ( $M_1$ ) とメタクリル酸ベンジル ( $M_2$ ) の共重合, モノマー・コポリマー組成  
曲線は  $r_1=0.78$ ,  $r_2=1.38$  による計算曲線

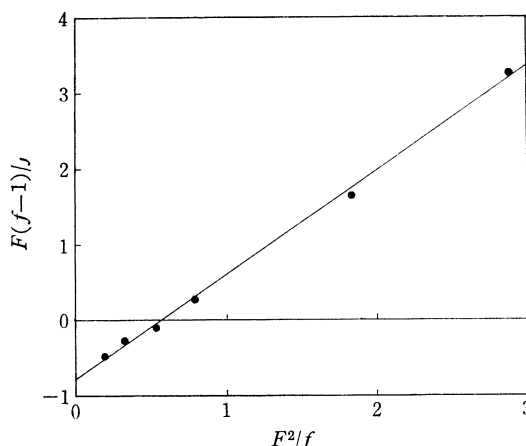


図8 メタクリル酸メチル ( $M_1$ ) とメタクリル酸ベンジル ( $M_2$ ) の共重合, Fineman-Ross プロット

この場合のみ  $F, f$  の関係を逆にとった。すなわち  $F=M_2/M_1$ ,  $f=m_2/m_1$

と図10を得る。この場合にもまたメタクリル酸  $\beta$ -フェネチルの反応性は比較的小さい。

一般に反応の選択性は試薬の反応性が小であるほど大である<sup>9)</sup>。これを今のメタクリル酸エステルの立体規則性の問題にあてはめると、モノマー (試薬) のメタクリル酸  $\beta$ -フェネチルの反応性 ( $\log 1/r_1$ ) が小であるので反応 (重合の生長反応) の選択性 (シンジオタクチックに付加するかアイソタクチックに付加するか。ラジカル重合ではエネルギー的にシンジオタクチック付加が有利) が大となり、よりシンジオタクチック部分に富むポリマーを与えるとして、実験結果から緒言で述べたこのモノマーの異常性が説明できる。

しかしこの説明では不十分でさらに検討を要する点がある。一

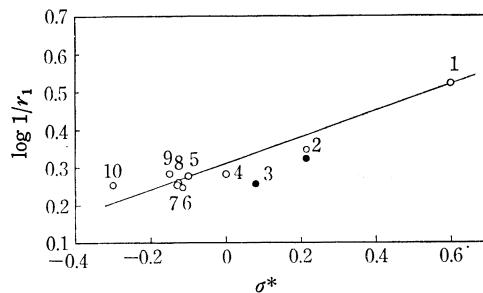


図9 ポリスチレンラジカルに対する種々のメタクリル酸エステルの相対反応性

添字はエステル置換基を示す。1:  $C_6H_5$ , 2:  $C_6H_5CH_2$ , 3:  $C_6H_5CH_2CH_2$ , 4:  $CH_3$ , 5:  $C_2H_5$ , 6:  $n-C_3H_7$ , 7:  $n-C_4H_9$ , 8:  $i-C_4H_9$ , 9:  $cyclo-C_6H_{11}$ , 10:  $t-C_4H_9$

○: 文献<sup>5)</sup>による, ●: 本報

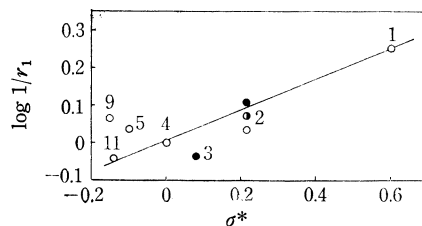


図10 ポリメタクリル酸メチルラジカルに対する種々のメタクリル酸エステルの相対反応性

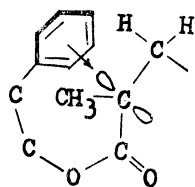
添字はエステル置換基を示し図9と同じ。ただし 11:  $n-C_6H_{11}$

○: 文献<sup>5)</sup>による, ●: 文献<sup>7)</sup>による, ●: 本報

8) R. W. Taft Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 3120 (1952); 75, 4231 (1953).

9) J. E. Leffler, E. Grundwald, "Rates and Equilibria of Organic Reactions", John Wiley and Sons, Inc., New York (1963) p. 162.

つはモノマーの反応性が小さい場合にはそのモノマーから生ずるポリマーラジカルの反応性は逆に大きいから、ポリマーラジカルの側からみれば生長反応における選択性はむしろ小となり、よりアタックチックなポリマーを与えることになる。しかし生長反応における選択性にモノマーの反応性が重要であるか、ポリマーラジカルの反応性が重要であるかはまだ明らかとなっていないが、伊藤ら<sup>11)</sup>のメタクリル酸置換フェニルの反応性と立体規則性の研究結果は、モノマーの反応性の方がより重要であることを示している。すなわち電子吸引性の置換基をもつモノマーほどポリスチレンラジカルに対する反応性は大きい、ホモポリマーの  $s$ - $q$  は低下する。したがって上述のモノマーの反応性による説明は定性的には正しい。もう一つの疑問は今の程度の反応性の差異でシンジオタックチック生長の差異<sup>2)</sup>を全部説明できるかという定量的な問題である。換言すれば図9で反応性がメタクリル酸  $\beta$ -フェネチルとほぼ等しいメタクリル酸  $n$ -プロピルやメタクリル酸  $n$ -ブチルは上の論議からすればポリメタクリル酸  $\beta$ -フェネチルと同程度のシンジオタックシのポリマーを与えねばならぬが、鶴田ら<sup>10)</sup>によるとメタクリル酸  $n$ -ブチルはメタクリル酸メチルと同程度の立体規則度のポリマーを与えるのみである(前者  $s$  65%,  $h$  27%,  $i$  8%; 後者  $s$  65%,  $h$  32%,  $i$  3%)\*<sup>3</sup>。しかしメタクリル酸エステルのポリスチレンラジカルに対する反応性は、エステル置換基の  $\sigma^*$  値とは相関があるが(図9)、 $E_s$  値とは相関がないのに、それから得られるホモポリマーの立体規則性には  $\sigma^*$  値とともに  $E_s$  値も関係する<sup>10,11)</sup>ので共重合実験から得られたモノマーの反応性のみからポリマーの立体規則性を論じるのは不十分かも知れない(しかし脚注\*)。またエステルの加水分解速度から得た Taft の  $E_s$  値が今のメタクリル酸エステルの生長反応における立体因子の尺度として適当であるとはいえない。とくに前報<sup>1)(b)</sup>が仮定したような  $\beta$ -フェネチル鎖の都合のよい長さ



による分子内  $\pi$ -コンプレックスをつくった生長ラジカル(図11)に対しては  $\sigma^*$  値も  $E_s$  値もあてはまらない。その他モノマーの NMR で示唆されるようなメタクリル基と  $\beta$ -フェネチル基の間の相互作用<sup>12)</sup>や、脚注\*1で述べた図6の Fineman-Ross プロットの彎曲に、生長反応の立体規制に対する意味をみつけること、およびポリマーラジカルの反応性を調べることで、この第2の疑問に対する解答になると思われる。

3・1の結果にスチレンの  $Q_1=1.0$ ,  $e_1=-0.8$  を代入してメタクリル酸  $\beta$ -フェネチルの  $Q_2$ ,  $e_2$  値を計算すると

$$Q_2=0.74 \quad e_2=+0.32$$

を得る。大津ら<sup>5,11)</sup>は図9の結果から得られるメタクリル酸エステルの  $Q_2$ ,  $e_2$  値にもエステル置換基の  $\sigma^*$  値との相関性をみつけた(図12)。これに今の値をプロットすると図12の●印の点となる。 $3 \cdot 3$ のメタクリル酸メチルとの共重合からは  $r_1 r_2 = 1.45 > 1$

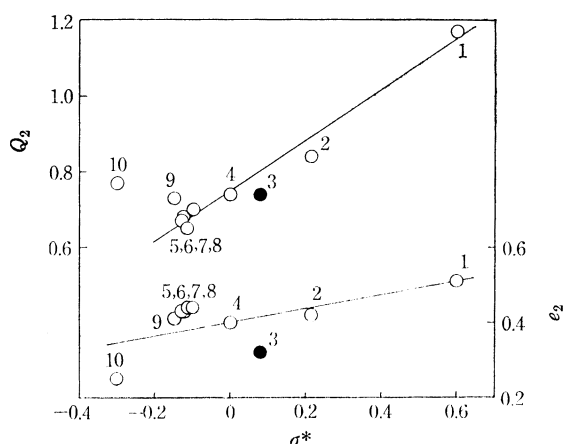


図12 メタクリル酸エステルの  $Q_2$ ,  $e_2$  値とエステル置換基の  $\sigma^*$  値の関係

添字はエステル置換基を示し図9と同じ  
○: 文献<sup>5, 11)</sup>による, ●: 本報

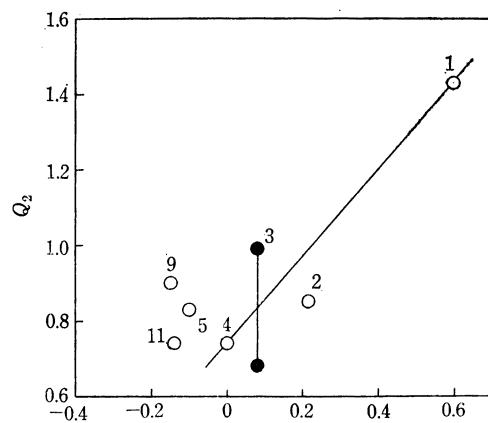


図13 メタクリル酸エステルの  $Q_2$  値とエステル置換基の  $\sigma^*$  値の関係(相手モノマーがメタクリル酸メチルの場合)

添字はエステル置換基を示し図10と同じ  
○: 文献<sup>5)</sup>から計算した値, ●: 本報

となり,  $Q_2, e_2$  値を算出できないが、仮に  $r_1 r_2 \approx 1$  すなわち  $e_1 = e_2 = 0.40$  とすると,  $Q_2 = Q_1/r_1$  または  $r_2 Q_1$  で  $Q_2 = 0.68$  または  $0.99$  となる。Bevington ら<sup>9)</sup>の  $r_1, r_2$  値から  $Q_2$  を算出し図12と同様なプロットをとると図13を得る。いずれにしてもメタクリル酸  $\beta$ -フェネチルの  $Q_2$  値はとくに大きい値でないで、図11の分子内  $\pi$ -コンプレックスをつくった生長ラジカルの仮説には都合が悪い。かような生長ラジカルはより安定となり  $Q_2$  は大となるはずである。しかし  $e_2$  値は比較的小さい値となるので図11の芳香環  $\pi$ -電子のラジカル炭素への移動とは適合する。またモノマーの  $e$  値として考えても前述のメタクリル基と  $\beta$ -フェネチル基の相互作用によって炭素-炭素二重結合の電子密度が増加しているとすれば都合よく説明できる。しかしこの考え方も定量的に扱うことはできないので別の実験を要しよう。立体規則性の重合温度依存性の研究<sup>2)</sup>で立体規制はエンタルピー支配であることがわかり、ポリマー末端ラジカルとモノマーの両側におけるとくに助長されたエステルカルボニル基の分極を仮定したが、これも本報の結果の比較的低い反応性、小さい  $e_2$  値という事実と矛盾しない。カルボニル基の分極が大となれば反発のためモノマーの反応性は低下し、交叉共役効果によって炭素-炭素二重結合の電子密度は増大すると考えることができるからである。

10) 金井, 榎本, 鶴田, 工化, 68, 1947 (1965).

\*3 さらに立体置換基定数  $E_s$  値も  $C_6H_5CH_2CH_2$   $-0.43$ ,  $n$ - $C_3H_7$   $-0.36$ ,  $n$ - $C_4H_9$   $-0.39$  で大差ない。

11) 伊藤, 大津, 井本, 第14回高分子討論会, 1965年10月京都, 要旨集, p. 585.

12) 横田, 石井, 工化, 69, 1083 (1966).