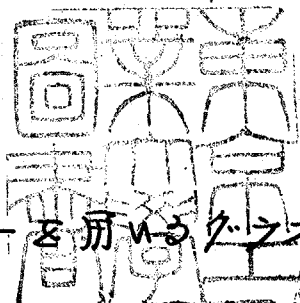


論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	リビングポリマーを用いるグラフト共重合体生成反応に関する基礎的研究
Title(English)	
著者(和文)	石津浩二
Author(English)	KOJI ISHIZU
出典(和文)	学位:工学博士, 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第797号, 授与年月日:1975年9月30日, 学位の種別:課程博士, 審査員:
Citation(English)	Degree:Doctor of Engineering, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第797号, Conferred date:1975/9/30, Degree Type:Course doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis



リビングホリヤーを閉めるクランプ重合体
生成反応に関する基礎的研究

石 津 希 =

目 次

第1章 序論	- 1 -
第2章 1) 分岐クラフト共重合体の生成に与えるクラフト位置と反応の誘導の効果	
§ 2.1 緒言	- 6 -
§ 2.2 実験	
2.2.1 試薬の調製	- 9 -
2.2.2 PMMA とホリ (α-メチルステリル) アニソンの反応	- 9 -
2.2.3 クラフト共重合体の分離とキャラクタリゼーション	- 10 -
2.2.4 AB型ブロック共重合体の合成とキャラクタリゼーション	- 10 -
§ 2.3 結果およびその考察	
2.3.1 PMMA とホリ (α-メチルステリル) アニソンの反応	- 11 -
2.3.2 クラフト共重合体の分離	- 11 -
2.3.3 AB型ブロック共重合体の特性	- 13 -
2.3.4 クラフト共重合体のGPC	- 17 -
2.3.5 クラフト共重合体の組成	- 17 -
2.3.6 クラフト位置と反応の誘導の効果	- 20 -
§ 2.4 おわりに	- 22 -
第3章 スターポリマーを用いる 1) 分岐クラフト共重合体のクラフト位置の決定	- 24 -
§ 3.1 緒言	—
§ 3.2 実験	
3.2.1 試料の調製	- 25 -

3.2.2.	3カヌスターポリマーの合成	- 26 -
3.2.3	1カヌスクラフト共重合体の合成反応	- 27 -
§ 3.3	結果およびその考察	
3.3.1	1カヌスクラフト共重合体の合成とそのGPC	- 28 -
3.3.2.	3カヌスターポリマーのGPC	- 32 -
3.3.3.	1カヌ体生成におけるクラフト位置に及ぼす反応成分の重合率の影響	- 34 -
3.3.4.	1カヌ体生成におけるクラフト位置に及ぼす幹重合率の影響	- 37 -
§ 3.4	まとめ	- 40 -

第4章 AB型ブロック共重合体とリビントポリマーの反応によるクラフト共重合体の生成

§ 4.1	緒言	- 42 -
§ 4.2	実験	
4.2.1	試薬の調製	- 43 -
4.2.2	AB型ブロックポリマーとポリ(α-メチルステリル)アミンの反応	- 44 -
4.2.3.	クラフト共重合体の分離およびそのキャラクタリゼーション	- 45 -
§ 4.3.	結果およびその考察	
4.3.1	AB型ブロック共重合体とリビントポリマーの反応	- 46 -
4.3.2	2カヌスクラフト共重合体の分離とキャラクタリゼーション	- 47 -
4.3.3.	2カヌ目のクラフト位置に及ぼす溶媒の効果	- 49 -

§4.4 おとめ

- 49 -

オ5章 多分散クラフト共重合体の生成反応

§5.1 緒言

- 51 -

§5.2 実験

5.2.1 試料の調製

- 52 -

5.2.2 クロルメチル化ポリステレンとポリステリルア=オ
ノのカップリング反応

5.2.2.1 測定装置

- 52 -

5.2.2.2 測定方法

- 53 -

5.2.2.3 反応条件

- 54 -

5.2.3 生成物のキャラクタリゼーション

- 54 -

§5.3 結果およびその考察

5.3.1 生成反応に与える溶媒の影響

- 55 -

5.3.2 生成反応に与えるリビングポリマーの量の影響

- 57 -

5.3.3 生成反応に与える反応温度の影響

- 57 -

5.3.4 多分散クラフト共重合体の生成反応の考察

- 63 -

§5.4 おとめ

- 65 -

オ6章 クラフト共重合体の生成速度

§6.1 緒言

- 66 -

§6.2 実験

6.2.1 PHMAおよび(MMA- α -メチルステレン)ブロ
ック共重合体と Cu^{2+} のカップリング反応

6.2.1.1 試料の調製

- 67 -

6.2.1.2 反応装置

- 68 -

6.2.1.2	測定方法	- 69 -
6.2.1.3	反応条件	- 70 -
6.2.1.4	生成物のキャラクタリゼーション	- 70 -
6.2.2.	クロルメチル化ポリステレンと $\text{Si}^{\text{M}}\text{Li}^{\text{D}}$ のカップリング反応	
6.2.2.1	概説	- 70 -
6.2.2.2	試料の調製	- 71 -
6.2.2.3	反応装置および測定方法	- 71 -
6.2.2.4	反応条件	- 73 -
6.2.2.5	生成物のキャラクタリゼーション	- 73 -
§ 6.3	結果の検討	- 73 -
§ 6.4	結果と考察	- 76 -
6.4.1	PMAと $\text{Si}^{\text{M}}\text{K}^{\text{D}}$ のカップリング反応	- 76 -
6.4.2	(PMA- α -メチルステレン)ブロック共重合体と $\text{Si}^{\text{M}}\text{K}^{\text{D}}$ のカップリング反応	- 81 -
6.4.3	クロルメチル化ポリステレンと $\text{Si}^{\text{M}}\text{Li}^{\text{D}}$ のカップリング反応	- 85 -
6.4.4.	生成物のキャラクタリゼーション	- 91 -
6.4.5.	k_B の算出	- 92 -
§ 6.5	まとめ	- 93 -
第7章	反応機構を伴うブロック共重合体の生成反応	
§ 7.1	緒言	- 95 -
§ 7.2	実験	
7.2.1	試料の調製	- 96 -

7.2.2	及府塔置および測定	- 96 -
8 7.3	結果およびその考察	
7.3.1	及府拡散を伴うトラフト共重合体生成及府にお けるモノマー濃度の影響	- 97 -
7.3.2	遮蔽についての考察	- 102 -
8 7.4	まとめ	- 104 -
第8章	トラフト生成過程のモデル的考察の試み および生成体の構造の推定	
8.1	緒言	- 105 -
8.2	数値的モデルと鎖分枝の統計的取り扱い	
8.2.1	概要	- 108 -
8.2.2	分岐率のセグメント密度	- 109 -
8.2.3	生成段階における及府確率	- 114 -
8.3	結果およびその考察	
8.3.1	トラフト過程の及府確率	- 116 -
8.3.2	逐次及府速度定数と理論及府確率との比較	- 118 -
8.4	まとめ	- 120 -
第9章	総括	- 122 -

後附論文

謝辞

第1章 序論

従来、高分子-高分子官能基間の反応はその遅い拡散性、セグメント間の排除体積効果などのため、低分子の反応とは異なる現象。たとえば拡散律速な、あるいは分子形態の影響を受ける反応としたりするなどの現象が知られている。これらの高分子を用いるための現象には必ずしも意味内容を明確ではないものがある。

本研究は、側鎖に官能基を有するポリマーと末端に官能基を有するポリマーとの高分子反応を通じて、この反応で低分子間の反応と異なる点があるか、もしあればその原因は何に起因するかを検討することと一つの目的とする。必然的な結果として、この反応はグラフト重合体の生成反応に相当し、高分子-高分子官能基間の反応の基礎的知見を得るという目的の他に近き物性面から重要視されつつある複雑な分子構造をもつ高分子生成過程の研究という目的も含んでいる。

ポリマー分子内部に組成のブロック性をもたせる方法として、グラフト反応は古くから研究の対象とされてきた。ラジカルグラフト法、放射線グラフト法、無触媒グラフト法などが代表的な例としてあげることが出来る。これらの方法による生成物は、多くの場合単独重合体を含み、なっていない組成、枝数および枝鎖長の分布をもっている。特にラジカルグラフト法や放射線グラフト法ではグラフト効率あまり高くなく、幹高分子1分子当りの枝数(枝)が以下ということが多い。また生成に際しては、生成体の複雑な分布の重なり(分子組成、枝数、枝鎖長、幹鎖長)と、反応過程の複雑な重なりのため、反応系あるいは反応生成物の平均的な特性、あるいは平均組成、重合度、グラフト率など多くの場合研究されてきた。

近年に至って δ -lactone リンゴリビングポリマーが発見され、その重合反応および利用法の発展に伴ない、ようやく分岐点の数、枝および幹重合度の既知なクラフト共重合体の合成および物性に關する研究が盛んになってきた。しかしながら合成の面から見ると、研究内容はリビングポリマーを用いる以前の方法を踏襲し、生成クラフト共重合体の組成、挿入枝数についての報告が大部分であり、生成反応に關する報告はほとんどない。例えば Rempp 等^{21,22} リビングポリステレンを用いて、PMMA、ポリ塩化ビニルと反応させ、枝重合反応および分岐数の異なる種々の多分岐性の共重合体を合成した。しかしながら、先に述べた生成段階の詳細な検討の欠如のため、その内部構造、たとえば、もともと規定に近い構造のクラフト体を与えるといわれているリビングポリマーと側鎖官能基間の反応によって得られる生成物では、幹高分子への枝入れ点の分布などは不明のままであるし、またこのような観点から、その研究は著しく進んでいない。高分子側鎖—基官能基間の反応によって枝を挿入する場合、このような生成段階の詳細な検討の欠如は構造決定に非常な危険を呈び得ることになる。たとえば、幹高分子に平均 1~2 本の少ない枝を挿入した場合、反応物全体としては非常に枝数の多いものにもなり、ポリマーは混在するものとなるが、また肉—骨形の分子が生成したとしても、それはブロック共重合体に近いものあるいはスターポリマーに近い構造をもつもの全然不明である。

一方、上に述べてリビング重合法によって定鎖長のクラフト共重合体、AB型、ABA型ブロック共重合体も合成され、従来のラジカル重合法で得られるランダム共重合体と併せて三者の物性的比較研究も盛んに行なわれるようになってきた。この結果、組成および重合度は同じでも分子内構造の差によって性質（相互溶解性、降伏性の溶解性、粘度、ポリマーとの相溶性

腐敗など)は変り変ってくることを判明している。たとえば: Reiss
 シ^{4), 5)} は δ -H 型, δ -H- β 型 および H- δ -H 型のブロック共重合体
 (H: スチレン, H: MMA を表わす)について、そのエマルジョンの安定性や腐敗など測定し、その組成、分子量およびホリマー構造により変化のめづめることを報告している。また Kohler^{6), 7)} は スチレン-イソブレン系のブロック共重合体の相溶性について検討し、その構造の差などにより著しい物性値の変化があることを述べている。導入された枝数が多い場合でも至成する共重合体の構造は不明のゆけであり、代表はほぼ同一な至成物を与えるといわねてきた多分岐クラフト共重合体の場合にもこのようなおそれがあるのではないかと考えられる。つまり至成体までの至成形を組成的には単一であるとしても一つの分子に着目した場合、分岐点と幹筋分子上に存在しているの、ラジカルに存在するのとは不明のままである。この幹筋分子上での分岐点の分布を物性の測定より推定しようとするとき、H₂の枝数がある場合、H₂の枝数を基準とし、それゆえ多分岐体の物性測定による構造推定は不可能に近い。

次に高分子反応の観点から見るならば、高分子側鎖と高分子本体の反応は、(i) 多官能性高分子と高分子本体間の反応のため高分子効果といふもの、(ii) 反応にどのような形になるのか (iii) 逐次・競争反応になるため至成体になり得ない困難となる といふ点がある。

(i) については次のことが問題点となる。一般に高分子側鎖基と他の試薬との反応では Flory の等反応性⁸⁾ の理論が成立し、側鎖は等しい確率で反応するとして取り扱えることが多い(隣接基効果などの例外はある)。この考えを高分子-高分子間反応(ゲル化の理論など)にもこれまで適用されてきた。鎖の connectivity および セグメントのポテンシャル効果を考慮すれば、本質的な構造のゆがみがあり、この

いう手技を用いて、この反応を緩和でき、導入反応を増加させることが
できるかどうか。またオラウ章と7列の観点から反応という概念を正し
い理解を促す。オラウ章では単純 Markov 過程を用いて、グラフの過
程を記述し、主成分分析を決定する計測を行なった。オラウ章では本
論文の記述を行ない、得られた結果から提案された手法について述べる。
K.

文 献

- 1) H. Szwarc, H. Levy, and R. Milikovich, J. Am. Chem. Soc., 78,
2656 (1956)
- 2) G. Finay, Y. Gallot, J. Parrod, and P. Rempp, J. Polym. Sci., 58
1363 (1962)
- 3) Y. Gallot, P. Rempp, and J. Parrod, J. Polym. Sci., B1, 329 (1963)
- 4) J. Periard, A. Banderet, and G. Riess, J. Polym. Sci., B8, 109
(1970)
- 5) J. Periard and G. Riess, Kolloid Zeitsch., 248, 877 (1971)
- 6) J. Kohler, G. Riess, and A. Banderet, Europ. Polymer J., 4,
173 (1968)
- 7) J. Kohler, G. Riess, and A. Banderet, Europ. Polymer J., 4,
188 (1968)
- 8) Flory (坂小文・金丸純訳) "高分子化学(上)" 東京(丸善)
(1960) p67.

第2章 1)分岐ケラフト共重合体の生成におけるケラフト位置 による溶解性の効果

§ 2.1. 緒言

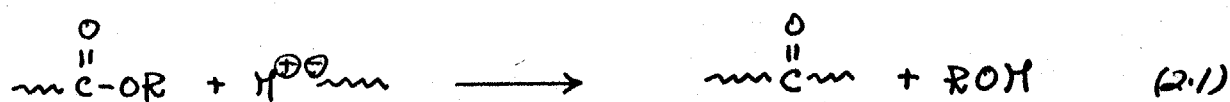
従来、ポリマー側鎖基と他の試薬の反応については、各側鎖基の反応性を示しているが、あるいは単に反応性でなくとも隣接基効果など比較的低い鎖間隔の効果の問題もなっている。反応生成物は側鎖基がポリマー中に割合均一に分布しているが、ある程度大きい数の連続したセグメントについて考えれば、ポリマーのどの部分もほとんど均一な構造をもちつと推定される。^{*}

しかし、側鎖基と反応する試薬が高分子量のものであると、側鎖基と急速に反応するものなどでは、側鎖官能基数に比し、反応点が非常に少ない場合、この単一反応性の仮定が成立するかどうかは疑問である。もしこの仮定が成立しないとすれば、ポリマー側鎖とポリマー末端との反応によるケラフト共重合体および架橋物は、その反応条件によって構造を異にするはずである。

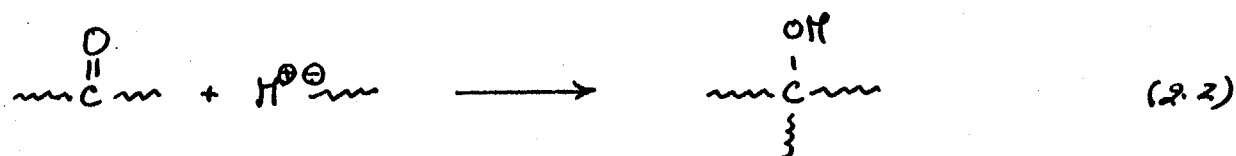
本章では、毎に1つの置換高分子に1分子の高分子を導入されない(1:1-ケラフト共重合体)と反応条件を選び、ポリマーのどの部分の側鎖がどのような割合で反応するか、反応位置に偏りがあるかどうか調べる。

リビング重合法の飛躍とともに、リビングポリマーはその単分散性、大きい反応性、重合体を容易に溶解にするなどの利点のためケラフト反応に利用されてきた。このため高分子としてポリ(α-メチルステアリル)ア=オンを選んだ。α-メチルステレンは単重合性モノマーであるが、充分低温(-78°C)に保つと単分散のポリマーを得

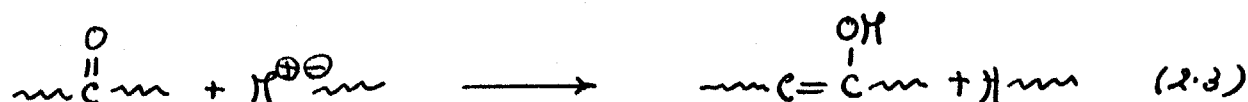
られる。骨格高分子はリビングポリマーとの反応でクロフト1R反応点及び電子移動を起さず、骨格高分子の任意の位置で切断を起さず、逆に構造及び側鎖基の反応性を議論する場合不適当である。脂肪族エステル類とリビングポリマーは一般に次の反応を介する。



ついでカルボニル基は



または



と反応する可能性はあるが¹⁾、ジエチルアジペートとニブレンのリビングポリスチレンの等量反応で原料ポリマーより非常に大きな量の大きい可溶性ポリマーを与えるという従来の結果から考えると²⁾、(2.2) および (2.3) の反応は室温では (2.1) の反応に比べて非常に遅いと考える。反応に影響を与える因子として骨格高分子の溶液中での形態(良溶媒-劣溶媒までの混合溶媒組成比)について検討した。

ここで得るクロフト共重合体は各分子全部が1-クロフト共重合体であることが必ずである。そのため抽出操作により単独に1-クロフト共重合体を分離し、Sephadex LH-20 で数回に分けて分別した。初期分別物と最終分別物の元素分析、IR 定量及びクロフト1R位置を推定する場合の基準として、PHA 分子の末端の側鎖基とリビングポリマーがカップリングした場合のモデルとするためAB型ブロック共

重合度と割合に合成した。Freys によればポリステリルア=オンの
 オキシエチレンの、1,1-diphenyl ethylene で処理して酸を防止する合成
 法を用いた³⁾。一方、PMMA の中央のエステル基とカップリング¹⁾
 反応（センサーカップリング型）¹⁾ - クラフト共重合体の合成は不可能のため、
 Sephadex LH-20 で分別した最終分別物からセンサーカップリン
 グ型¹⁾ - クラフト体へ最も類似した構造をもつものと考えた。その後
 の¹⁾ - クラフト共重合体について、フルパーミエーゾノクロマト
 グラフィー（GPC）、粘度測定などにより反応条件と生成物の構造の
 関連を調べた。合成した¹⁾ - クラフト共重合体の組成および分子量は
 一定で、しかも種々の反応条件下でクラフト位置の異なる共重合体が得られ
 た。当然、これらの構造は異なるはずである。GPC の分別液は一般に
 ポリマーの分子量が小さくなるにつれて出てくる⁴⁾。一方、クラフト共重
 合体の分子量は同じ場合、直鎖状高分子の固有粘度（流体力学的大さ
 と考えてよい）は枝分かれ高分子のそれとくらべて大きくなることは知ら
 れている⁵⁾。これらのことを考えると、GPC はポリマーの精製中
 での分子量を知る上で極めて有効な手段であるといえる。これらの
 理由から生成したクラフト共重合体の GPC を測定し、併せてブロック
 カップリング型¹⁾ - クラフト体の入まつの基準となる AB 型ブロック
 共重合体の GPC も測定した。

*

ポリマーの重合度を p とし、連続ある q 個のセグメント（ポリマーの
 任意部分）でかつ

$$p \gg q, \quad q \gg 1 \quad (2.4)$$

のような q を選ぶ。この q 個のセグメント中に含まれる側鎖の数を

η が反応しているとする。ポリマーのある任意の部分での η/ξ が
 全てほとんど等しい場合、ポリマーの内部構造は単位の大きさで統一
 といえる。隣接基効果がある、 ξ と η が異なる大きさの場合 η/ξ
 は任意の部分でほとんど等しいようなものを述ぶことはできる。

8.2.2. 実験

2.2.1. 試薬の調製

PMMA は前掲剤として α, α' -アゾイソブチロニトリル (AIBN)
 を用い、アセトン中 60°C で窒素雰囲気下で通常のラジカル重合 (溶
 媒、トルエン) により得た。得られた PMMA (1% アセトン溶液)
 をメタノールと非溶媒として数回にわたって沈殿を繰り返した。各分画物は一度
 再度精製して乾燥し、分析用サンプルとした。PMMA の分子量は粘度
 測定で求めた⁶⁾。測定にはウベロー法⁷⁾を用いた。

$$[\eta] = 0.71 \times 10^{-4} \text{ dl/g}^{0.73} \quad \text{トルエン溶液, } 25^\circ\text{C}$$

ポリ (α -メチルステリル) ア=オンの前掲剤として $n\text{-BuLi}$ を用い、
 THF 中、 -78°C で通常のリビング重合により得た。リビングポリ
 マーの末端濃度を求めるため、大過剰の N -ステルスロマイドと反応さ
 せ、生成した LiBr 塩を Volhard 法⁷⁾ で沈殿滴定した。ポリ (α -
 メチルステレン) の分子量はオールの粘度法⁸⁾で求めた。

$$[\eta] = 7.81 \times 10^{-5} \text{ dl/g}^{0.73} \quad \text{トルエン溶液, } 25^\circ\text{C}$$

8.2.2. PMMA とポリ (α -メチルステリル) ア=オンの反応

Fig. 1 に反応装置を示す。まず A 部に一定量の PMMA を入れ、
 THF を蒸留したものを封入する。全量を 60°C とし、 -78°C に
 4 時間以上放置し、リビングポリマー溶液をウベロー法で滴定する。

図のマグネットは井スリハな。て
かり滴下をコントロールあること
出来る。 ここでリビングポリ
マーを溶媒からポリマーの成分を
り取り出しやすくするよう留意した
。 なお混合溶媒の反応では別
にメチルシクロヘキサンのアンボ
ルを装置に付けた。

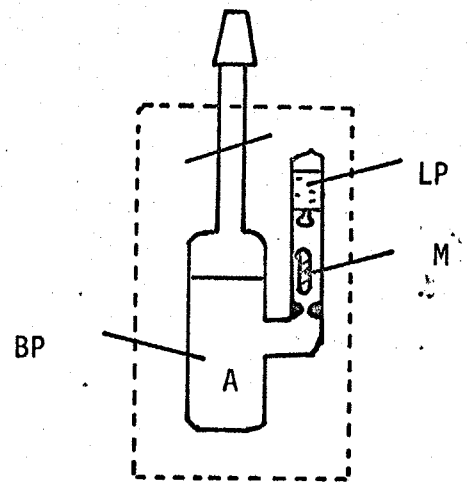


Fig 2.1 Reaction apparatus: LP, Solution of living polymer; BP, Solution of backbone polymer; M, Magnet coated with glass.

2.2.3 クラフト共重合体の 分離とキャラクタリゼーション

反応生成物はクラフト共重合
体とポリマー、ポリ(α -メチル
スチレン)の本もポリマーの混合物と考
えられる。 このメチルシクロヘキサ
ン-アセトニトリル系でソックスレー抽出⁹⁾。完全に共重合体のみ
を分離した。 ここで得られたクラフト共重合体は、1-クラフトでその
組成は全成分で一定であることがわかった。 ここで分離したクラフト
共重合体を Sephadex LH-20 (溶媒, γ -ブチロラクトン) で数回に分けて分別し、
初期および最終の分別物の元素分析, IR 測定から組成を確認した。
また Sephadex による分別は, GPC の分別機構と同等。ポリマーの
いろいろな基因があると考えられ、各分別物の固有粘度と平均分子量・
側鎖の反応性について議論できるものと考えた (溶媒, トルエン;
ストーク)。

2.2.4 AB 型ブロック共重合体の合成とキャラクタリゼーション ポリ(α -メチルスチレン)ア-ブンの末梢に 1,1-diphenyl ethylene

で処理して、ア=オン位置を低下させ、MHAのエステル基をリビント
ホリアーと反応して殺菌することを目指した。生成物はクロロアサ
ンアセト=トリル系でホモホリアーを抽出し、AB型ブロック共重合
体を単離した。ブロック共重合体の数平均分子量は浸透圧法 (Mech-
rolab Model 502 Membrane Osmometer) で溶媒トルエン, 37°C
で測定した。AB型ブロック共重合体の平均分子量 (2.2.3) で示す
グラフ共重合体のGPC測定条件を示す。

使用GPC, Waters Model 200 GPC Instrument ; 溶媒, THF
カラム構成, 10^3 , 10^4 , 10^5 Å ; 濃度, 0.3 g/dl
流速, 1 cc/min ; 注入量, 2 cc ; 注入時間, 90 sec
測定温度, 25°C

2.3 結果と考察

2.3.1. PMHA とホリアー (d-メチルステリル) ア=オンの反応

混合溶媒組成比 (THF - メチルクロロアセト) を変化した (50 cc
: 9 cc ~ 50 cc : 3 cc), PMHA とリビントホリアーの反応を行な
った。この反応条件と結果を Table 2-1(a), (b) に示す。リビ
ントホリアーの分子量は R-1 ~ R-3 では 3.00×10^5 であり R-4 ~ R-6
では 1.5×10^4 である。このリビントホリアーは PMHA 分子に
まじりておらず (フット) ないようになっている。

2.3.2. グラフト共重合体の分離

Table 2.2 は生成した共重合体の抽出結果を示している。Fig 2.2
は各抽出ホリアーのIRを示しているものである。この図からわかる
ように、(a) のクロロアセト抽出物は 1600 cm^{-1} ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$ aromatic

Table 2.1 Coupling reaction between PMMA and poly(α -methylstyryl)anion in THF – methylcyclohexane

(a)

No.	MCH ^a volume, cc/total volume, cc	PMMA, ^b g	Living ^c polymer, g	Yield, g
R-1	9.3/50	1.589	1.292	2.609
R-2	5.8/50	1.670	1.292	2.489
R-3	4.0/50	1.663	1.293	2.441

^a MCH, methylcyclohexane; reaction temp., -78°C.

^b M_w , 1.20×10^5 .

^c M_w , 3.00×10^5 .

(b)

No.	MCH ^a volume, cc/total volume, cc	PMMA, ^b g	Living ^c polymer g	Yield, g
R-4	5.0/50	1.588	0.660	1.965
R-5	4.6/50	1.588	0.623	1.635
R-6	2.7/50	1.588	0.620	1.985

^a MCH, methylcyclohexane; reaction temp., -78°C.

^b M_w , 1.05×10^5

^c M_w , 1.5×10^4

ring) に特徴吸収をもつ。ポリ (α-メチルスチレン) のモノマーであることはわかる。また (b) のアセトニトリ抽出物は 1730 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$ ester bond) に特徴吸収をもつ PMA のモノマーである。抽出された残りのモノマー (c) は両者の吸収をもつてなる。ブロック共重合体であることがわかる。

Table 2.2 Extraction of produced copolymer

No.	Reaction products, g	Extracted by cyclohexane, g	Extracted by acetonitrile, g	Unextracted polymer, g
R-1	2.454	0.285	0.792	1.369
R-2	2.337	0.131	1.082	1.124
R-3	2.263	trace	0.341	1.922
R-4	1.978	0.121	0.880	0.977
R-5	1.659	trace	0.467	1.193
R-6	1.957	trace	0.855	1.102

2.2.3. AB型ブロック共重合体の特性

AB型ブロック共重合体の分子量および組成の特性値を Table 2.3 に一括して示す。[η] は流体力学的大きさを表わす¹⁰⁾ であり、α-メチルスチレン鎖長および PMA 鎖長の各々の log [η] 値とそのブロック共重合体の流体力学値に対して三次元座標でプロットした (Fig. 2.3)。ここで用いたそれぞれのブロック共重合体の GPC を Fig. 2.4 に示す。反応に使用した PMA, リビングモノマーのそれぞれの固形量および分子量は既知なので Fig. 2.3 において内挿すれば、ブロック型カポリン (1:1) - グラフト体の流体力学位置を求めることができる。

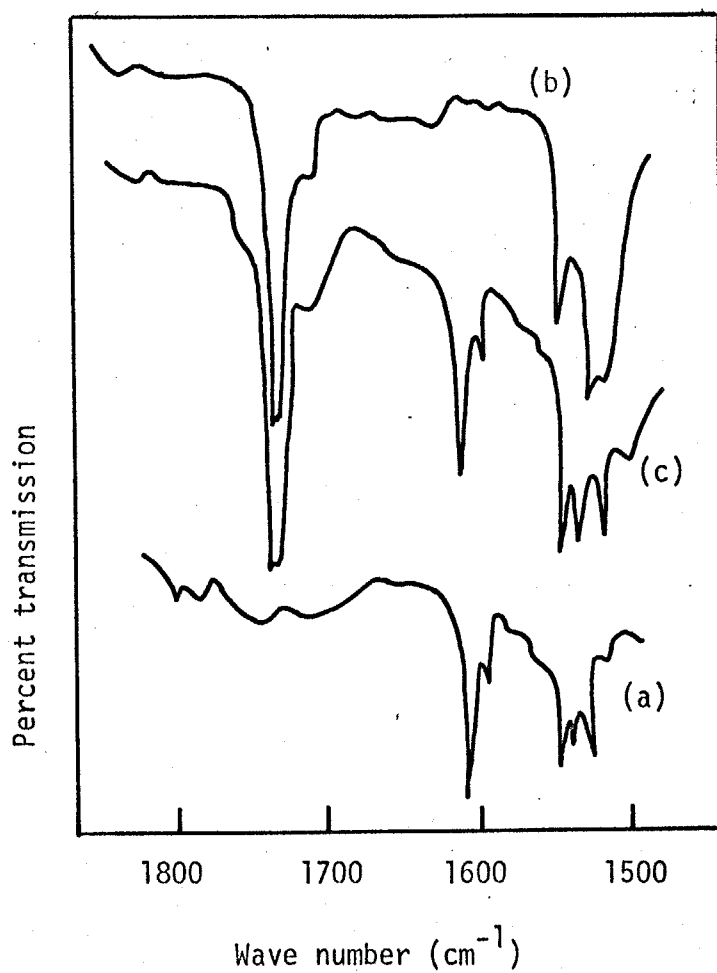


Fig 2.2 Infrared spectra of the polymers extracted:
(a), extracted by cyclohexane; (b), extracted by
acetonitrile; (c), unextracted polymer.

Table 2.3 Summary of block copolymer

No.	Molecular weight		Intrinsic viscosity			Count of elution peak ^c	
	Block polymer ^a	α -methylstyrene length ^b	MMA length	Block polymer length	α -methylstyrene MMA length		
B-1	3.41×10^4	3.30×10^4	1.06×10^3	0.655	0.156	0.012	22.0
B-2	1.04×10^5	5.41×10^4	4.97×10^4	0.940	0.224	0.190	21.7
B-3	3.09×10^4	6.4×10^3	2.48×10^4	0.245	0.047	0.114	23.2
B-4	1.61×10^4	6.4×10^3	9.68×10^3	0.335	0.047	0.057	23.5
B-5	1.22×10^4	6.4×10^3	5.79×10^3	0.252	0.047	0.040	24.0
B-6	7.13×10^5	1.67×10^5	5.46×10^5	2.00	0.506	1.100	18.2

^a By Membrane Osmometer in toluene at 37°C.

^b By intrinsic viscosity in toluene at 25°C.

^c By relationship between molecular weight and intrinsic viscosity.

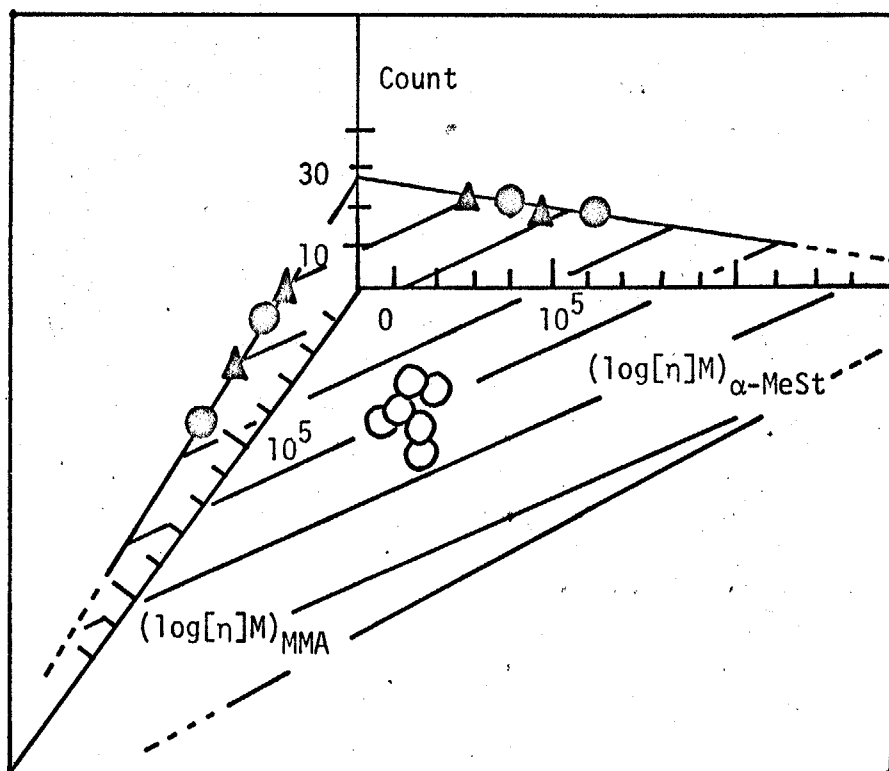


Fig 2.3 Plot of elution volume against $\log[n]M$, varying α -methylstyrene length, and MMA length: $\bullet$, PMMA; $\blacktriangle$, poly(α -methylstyrene); $\circ$, block copolymer.

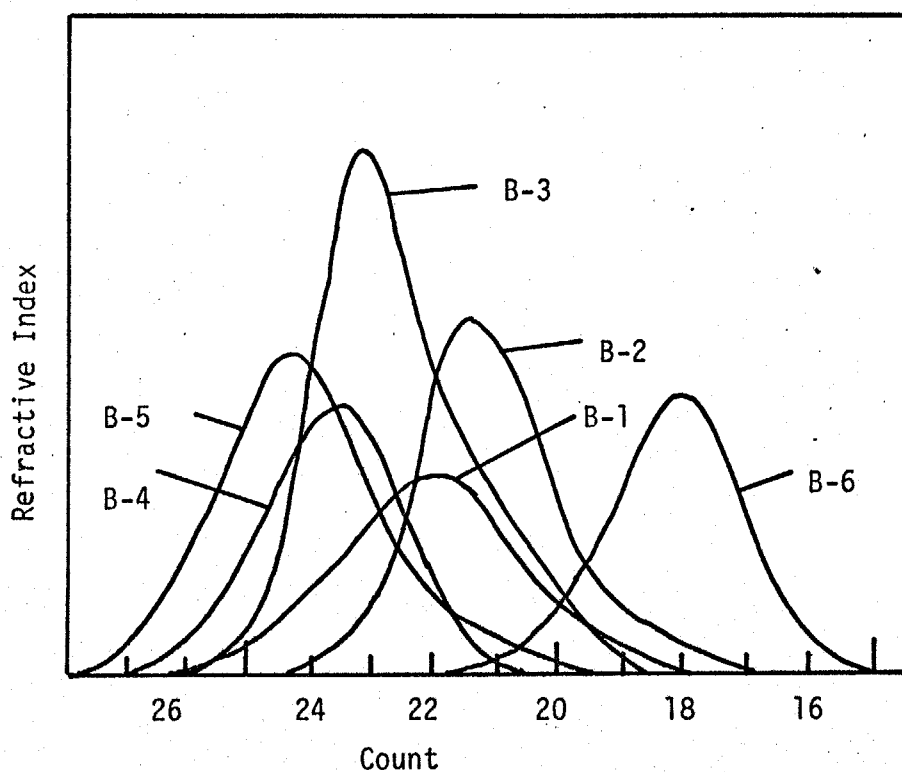


Fig 2.4 GPC of block copolymer

2.3.4. グraft共重合体のGPC

反応生成物なるホモポリマーを捕去し、残りのポリマー (Table 2.2) に
おける (c) の GPC を Fig. 2.5 に示す (R-1 ~ R-6)。 (a), (b) の
場合の陽性ホモポリマーは完全に共重合体なる分離されることがあ
る。 図の破線はホモポリマーのカウント位置はブロック型カッスリンストリー
グraft共重合体の位置である。 得られたグraft共重合体の初期
および後期の流出カウントが同じ GPC を示している。 もし、これらの
共重合体はホモポリマーで組成が均一ならば、反応条件の変化によ
り、構造の異なる共重合体は生成していることを示すと考えられる。

2.3.5 グraft共重合体の組成

Sephadex LH-20 でグraft共重合体を分離し、トルエン中、25°C
で各分離物の固有粘度を測定し、結果を Table 2.4 に示す。 ここで、
グraft共重合体の組成を反応 R-1 の F-1 と F-4 で元素分析により
比較し、(Table 2.5)。

Table 2.4 Intrinsic viscosity of each fraction of graft copolymer
reacted in mixed solvent (in toluene at 25°C).

(a)

	R-1	R-2	R-3
F-1	1.540	1.432	1.190
F-2	1.320	1.360	0.987
F-3	1.265	1.295	0.959
F-4	1.265	1.295	0.920

	Molecular weight	Intrinsic viscosity
PMMA	1.20×10^5	0.360
Living α -methylstyrene	3.00×10^5	0.743

(b)

	R-4	R-5	R-6
F-1	0.449	0.364	0.343
F-2	0.441	0.357	0.323
F-3	0.424	0.312	0.323
F-4	—	—	0.325

	Molecular weight	Intrinsic viscosity
PMMA	1.05×10^5	0.333
Living α -methylstyrene	1.54×10^4	0.086

Table 2.5 Elemental analysis of R-1 graft copolymer

	Carbon, %	
	F-1	F-4
Experimental value	81.18	80.88
Theoretical value ^a	82.38	

^a This value was calculated assuming that the products were 1:1-graft copolymer.

Table 2.6 Composition of R-1 graft copolymer by IR

	$\log(I_0/I)_{1730 \text{ cm}^{-1}}$ = A	$\log(I_0/I)_{1603 \text{ cm}^{-1}}$ = B	A/B
F-1	0.975	0.128	7.59
F-4	1.011	0.123	8.20

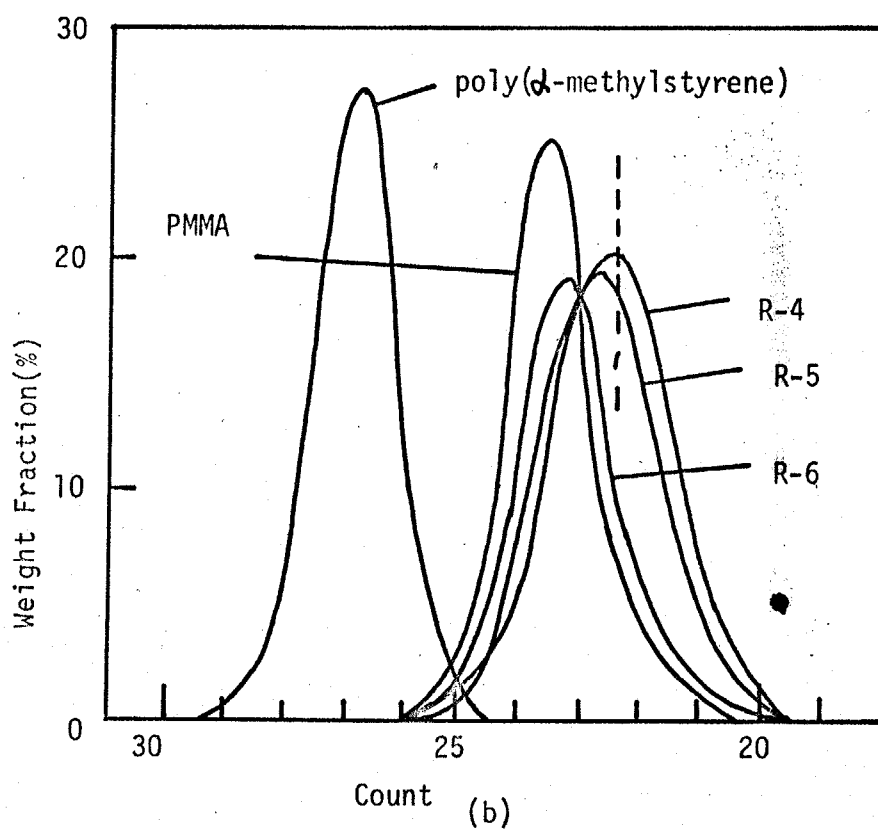
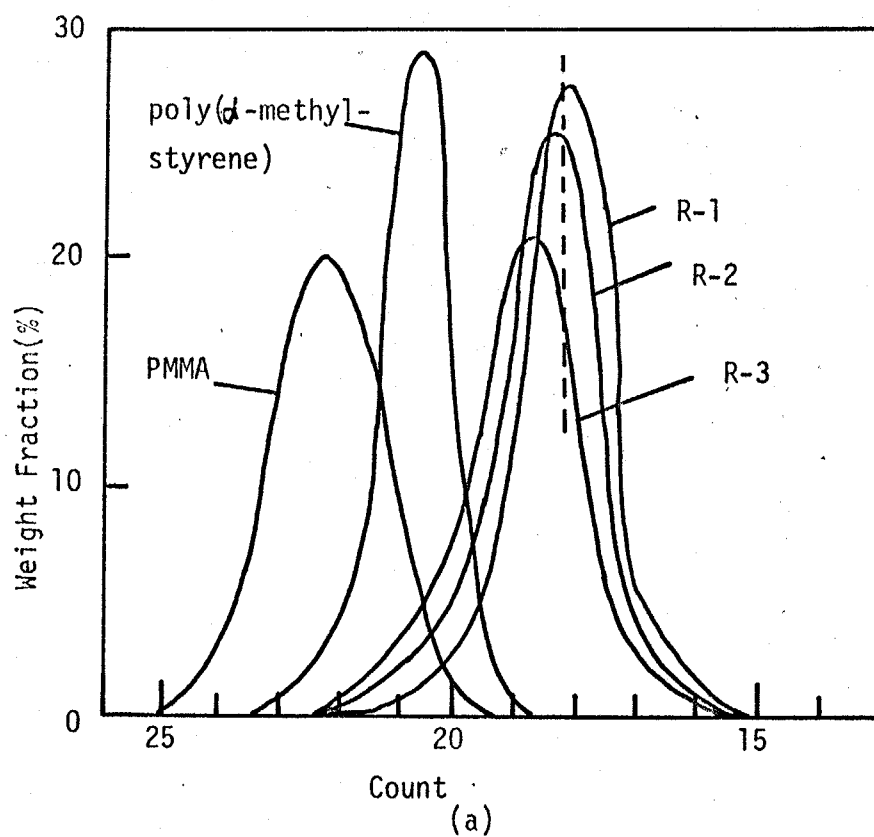


Fig 2.5 GPC of graft copolymer: ---, the count of elution peak for block-type copolymer.

クラフト共重合体の構造は(1) - クラフト体であると求めて理論
 炭素含量 (82.28%) に対して、 $R-1$ および $R-4$ の値は非常に近い値を
 示す。また $R-1$ の $R-1$ および $R-4$ の IR 定数分析を示す (日本
 分光 IR-6 型)。また ν_{max} 1730 cm^{-1} , 1603 cm^{-1} の特徴吸収波
 長における透過率 (I) の共重合体に含まれる MMA および α -メチルス
 テレンの割合 ($\log(I_0/I)$ で評価) を算出し、これらの比の形で含有
 量を評価した。(Table 2.6) 誤差範囲内で一致していることがあ
 る。これらの結果からなるように得られたクラフト共重合体の組
 成は均一であるといえる。また Table 2.4 の $R-1$ の $R-1$ と $R-4$ の
 固有粘度の間にかなりの差 (1.540 ~ 1.265) がありなから、
 上記のようにこれらの炭素含量はほとんど一致している。それ以
 上の結果もクラフト共重合体を示唆する。炭素含量にもっと大きな
 差がある点を考えると、得られたポリマー(1) - クラフト共重合体で
 あることがわかる。

2.3.6 クラフト位置に及ぼす溶媒の効果

合成された(1) - クラフト共重合体は同一組成をもつにもかかわらず
 PC や各分取物の固有粘度は大きく異なる傾向を示す (Fig. 2.5 およ
 び Table 2.4)。Fig. 2.5a に示すように溶媒濃度 $R-1$, $R-2$, $R-3$
 の濃度高分子量に変化している。ここで PHMA, あるいは α -メチルス
 テレン) に食料増量であるメチルシクロヘキサン量は, $R-1$, $R-2$, $R-3$
 の順に 9.3, 5.8, 4.0 cc とそれぞれ少なくなっている。PHMA
 の溶媒中にありうるものは $R-1$ が一番小さい。リビング末端の活
 性について考えると、メチルシクロヘキサンは非活性溶媒であり、末
 端の平衡 ($\text{free ion} \rightleftharpoons \text{solvent separated ion pair} \rightleftharpoons \text{ion pair}$) は活性の低いイオンのオにありはるからである。このような

示しているのは R-1 の反応であり、側鎖の官能基はリビングポリマーと
 ランダムに反応する可能性が一番高いと考えられる。 1 分子に Table
 2.4 a の R-1 について、F-3 および F-4 の $[\eta]$ (1.265 dl/g) は
 F-1 の値 (1.540 dl/g) にくらべて著しく低い値を示す。 また R-3
 についてみると、各分列物の $[\eta]$ 値は F-1, F-2, F-3 および F-4 の
 順にわずかに減少している。 この結果は各々の分列物が同一組
 成をもつことを考慮すれば、R-1 ~ R-3 の反応生成物は異なる構造を
 もつことを示している。 あるいは、開始剤分子上のクラフト位置は異
 なるため、1:1-クラフト共重合体の溶液中でのふるまいが異なっ
 てくるものと考えられる。 一般に同一分子量の高分子の場合、直鎖状高
 分子の固有粘度は枝状高分子のそれにくらべて大きい値をもつことを
 考慮すれば、R-1 の F-1 はブロック型カプスリン 1:1-クラフト共
 重合体に類似した構造をもつと考えられ、リビング末端の官能基のみが
 決定される構造と逆の構造をもつ共重合体を形成した。 実験の結果
 から考えると、リビングポリマー末端は PMA の末端官能基と食塩類
 液にならねばなるほど衝突確率の高い空間配置をとっていると思
 われるを得ない。

通常、溶媒から食塩になるにつれて、ポリマー分子の重なり合いが
 許されて反応位置がランダムになるのではないかと考えられるが、結
 果は予期と異なっている。 R-1 の可能な説明はポリマー分子が各々
 の収縮によってリビングポリマーと PMA セグメント同士の重なり合
 いが逆に除外され、最も外側にある部分でのみ両ポリマーの接触が
 起ると考えられることである。 分子中に最も遠い位置に配置してい
 る確率は高いのは末端であること¹¹⁾ を考慮すれば、上記のよう
 な分子接触で反応が進行していると考えられるのは妥当であろう。

まり、溶媒が食になるにつれて両ポリマーは接近するが、お互い相互浸入できないような形で互に接近していると推察される。

しかしながら、PMHAはポリ α -メチルステレンと異種分子であるためにランダムミキシングが起こり得るためである。あるいは、このような現象は同種間ポリマー同士の反応でも起これ、ポリマー官能基間の反応に付随して生ずる現象なのかもしれない。この点に関しては、本章でほぼ同種と考えるポリマーを用いた実験によって詳細に検討する。

第2.4 まとめ

本章では高分子-高分子間の反応で高分子側鎖の反応性を溶媒の影響によりどのように変化するか検討した。特に1つの脂肪高分子(PMHA)と1つの芳香高分子(ポリ α -メチルステレン)が混合されない反応系を考えた。溶媒系により、グラフト共重合体の分離されたと確認し、GPC、元素分析およびIR定量などよりポリ-グラフト共重合体の組成が均一であると確認した。共重合体のGPC、およびその分留時の固有粘度から次の結果が得られた。

1. 溶媒量が増加するにつれ、側鎖官能基の末端に近いエステル基部分とリビングポリマーは反応しやすくなる。
2. 溶媒系により、各側鎖は等反応確率でカッスリンクする傾向がある。

PMHAの溶媒中における形態がオリゲートのグラフト過程に大きく影響することになる。グラフト化の要するポリ-グラフト共重合体の溶媒挙動は著しく異なっている。一般のグラフト共重合体は多数個の枝をもつため、本章の結果のようにならざるにより、オリゲートの

ラフト構造の位置分布で之を要なることを考へるに、順次導入される位置の分布は均一とはいえない。一般の共重合体の固体および溶液物性値とこの構造に関連して議論する場合、ラフト位置の分布は重要視する必要がある。

文 献

- 1) J. A. Garvasi, A. B. Gosnell, D. K. Wood and T. Stannett, J. Polym. Sci., 6, A-1, 859 (1968)
- 2) G. Finay, Y. Gallot, J. Parrod, and P. Rempp, J. Polym. Sci., 58, 1262 (1962)
- 3) D. Freyss, P. Rempp, and H. Benoit, J. Polym. Sci., 3B, 217, (1964)
- 4) 山田三郎衛, 今井成夫, 北原貞一郎, 高分子化学, 20, 400 (1966)
- 5) L. D. Moore, Jr., J. Polym. Sci., 36, 155 (1959)
- 6) S. Chinai, J. Matlack, A. Resnick, and R. Samuels, J. Polym. Sci., 17, 291 (1955)
- 7) 岩崎 雄次; 分析化学概論, 276, 東京 (片岡町書)
- 8) T. Fujimoto, N. Ozaki, and N. Nagasawa, J. Polym. Sci., A2, 2259 (1965)
- 9) 大沼 宏, 小高 忠男, 箱塩 博, 高分子討論会報告集, 493 (1967)
- 10) P. J. Flory, J. Chem. Phys., 17, 303 (1949)
- 11) A. Ishikawa, J. Phys. Soc. Japan, 5, 201 (1950)

第2章 スターポリマーを用いる 1,6-ヘキソキシト共重合体の グラフト位置の決定

2.1 緒言

オ1章で得た結果より、1,6-ヘキソキシト共重合体の生成過程において、反応溶媒がグラフト位置に著しく影響あることがわかり、分子形態に起因していることが明らかになった。この際、幹および枝重合体の重合度も反応に及ぼす因子として重視される。オ2章では混合溶媒中の反応で得た1,6-ヘキソキシト共重合体の性質から適当な生成過程を推定した。幹および枝重合体の重合度が異なる場合、生成物のGPCの流束ピークだけではそのグラフト位置を決定できない。

本章では、1,6-ヘキソキシト共重合体の要なるスターポリマーを合成し、そのGPCを測定して流束ピークを求めた。一方、幹および枝の重合度の要なる反応条件下で1,6-ヘキソキシト共重合体を合成し、GPCの流束ピークを求め、前述スターポリマーを用いて作製した流束ピークは1,6-ヘキソキシト共重合体の位置の決定に適用して1,6-ヘキソキシト共重合体の位置を推定し、幹および枝重合体から1,6-ヘキソキシト共重合体の生成過程に及ぼす効果について検討した。

さて、3,6-ヘキソキシト共重合体の合成については後述の報告があるが、本章の目的からみて、スターポリマーの分子量をあらかじめ決めておき（ $M_w/M_n = 1.01$ 以下）かつその構造を規定されていることが必要である。これらの観点に基づき、ア=カン重合により、 α -カッスリン型で合成されることを望ましい。Herzより Tri-allyloxy-1,3,5-Triazine とクミル- α の反応で生成物の紫外吸収スペクトルから生成物に allyloxy 基の二重結合は存在しないことを確かめ、さらにこの席上剤と $\text{Si-Me}_2\text{X}^{\oplus}$ ($M_w = 12,500 \sim 210,000$) の反応を介し、GPC

浸透圧法 (Pn), 光散法 (Pw) で分数量を測定し、結果、3分岐スターポリマーの生成に成功したことを明らかにした。

さて3分岐の重合体の要なるスターポリマーを合成するため、tri-allyloxy-1,3,5-triazine 大過剰の条件下で $\text{St} \sim \text{K}^{\oplus}$ (分数量: P_1) と反応させ、一官能基の $\text{St} \sim \text{K}^{\oplus}$ を導入し、これを終止剤としてリビング混合系 (分数量: P_2, P_3) と反応すれば最終的に $(P_1 + 2P_2)$, $(P_1 + 2P_3)$, $(P_1 + P_2 + P_3)$ なる分数量をもつスターポリマーの混合物を得られる。本章では構造の規定のためスターポリマーの溶液中に下けるべき分子が $\langle \text{M} \rangle$ を知ることは困難であるので、混合物のGPCを測定し、それらに帰属する流束ピークを求めねばならない。この際、Reshaping 法²⁾によりGPCを補正する操作を加える。

一方、上述したスターポリマーの構造と対応させるための1分岐クラフトの生成反応には、同種の幹および枝をもちポリマーを造る必要がある。Pannell³⁾やYen⁴⁾はクロルメチル化ポリステレンと $\text{St} \sim \text{K}^{\oplus}$ のカップリングを定量的に進行させることを報告しているので本章の反応系のモデルとして最適と考へ、この方法で1分岐クラフトを合成した。

3.2 実験

3.2.1 試料の調製

$\text{St} \sim \text{K}^{\oplus}$ は開始剤 Cetyl-K の末端を少量の α -メチルステレンで処理し、通常のステレンのリビング重合により合成した (溶媒: THF)。tri-allyloxy-1,3,5-triazine は市販品を真空下で蒸留精製した。操作は全て真空下封管中で行った。クロルメチル化ポリステレンはリビング重合によって得た単分散のポリステレン

を大過剰のクロルメチルメチルエーテル(同時に反応溶媒としても使用)と反応させ、低温で無水塩化亜鉛(触媒)を添加し、反応を徐々に行うに進行する条件下でクロルメチル化反応を行ない⁵⁾合成した。クロルメチル基含量はクロルメチル基のクロルをナトリウムナフタレンで塩素イオンとした後、Volhard法で酸滴定した。その数平均分子量は重合反応(測定条件は2.2.4と同じ)で測定した。これらの特性をTable 3.1に示す。

Table 3.1 Characterization of chloromethylated polystyrene

No.	Mn ^a	DP ^b	chloromethyl groups (number/1-polymer)	Elution peak count ^c
PC-1	1.65×10^5	1471	250	25.20
PC-2	5.27×10^4	462	76	27.51
PC-3	2.53×10^4	227	36	28.91
PC-4	8.76×10^3	79	12	30.99

^a By osmotic pressure measurement.

^b Calculated from polystyrene before chloromethylation.

^c From reshaped GPC.

3.2.2 3分岐スターポリマーの合成

3官能性カッスリンク剤 (Tri-allyloxy-1,3,5-triazine) にまず1本の枝を導入するため、カッスリンク剤1分子に対して1/10 ~ 1/20 程度の分子数をもち $50 \sim 100$ kDa (PI) の溶液中、激しい攪拌条件下で徐々に加した。これらの $50 \sim 100$ kDa のポリマーのGPC (TOYO SODA High Speed Liquid Chromatograph HLC-801A) による分析以上の分岐数がないことを確認した。GPCの測定条件は溶媒、

DMF; 流速, 1.4 ml/min ; カラム温度, 40°C ; high mixing
カラム; 濃度, 10 mg/cc ; 注入量, 100 nL である。

次の高分子停止剤に単分散の二種類の分子量の異なる $\text{St}^{\text{m}}\text{K}^{\oplus}$
(P_2, P_3) を導入して重合反応を介する。Fig 3.1) に反応装置を示
す。まずA部の反応槽に
一定量の1分岐高分子カップ
リンク剤を入れ、充満液を脱
気後、精製DMFを蒸留して
充満する。次に激烈に攪
拌しながら $\text{St}^{\text{m}}\text{K}^{\oplus}$ 溶液
を徐々にキャピラリーから滴
下し、反応液をリンスア
オンの赤色変化がなくなる
時点で反応を停止する。主
生成物は分子量の異なるスター
ポリマー混合物と考えられ全
体のGPCを測定してその流
動特性を記述する。

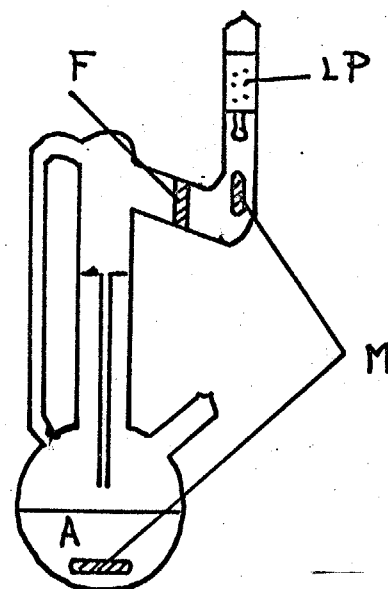


Fig 3.1 Apparatus to synthesis of
star polymer: LP, solution of $\text{St}^{\text{m}}\text{K}^{\oplus}$
($M_w = P_2$ and P_3); F, glass filter; M,
magnet coated with glass.

3.2.3 1分岐クラフト共重合体の合成反応

クロロメチル化ポリスチレン)分子に2つ以上の $\text{St}^{\text{m}}\text{K}^{\oplus}$ を導入
されないように、 $\text{St}^{\text{m}}\text{K}^{\oplus}$ 濃度を高分子の分子数に比べて充満小
さくして反応させる (溶媒, DMF; 反応温度, 20°C)。1分岐体主
生成物における枝の数は高分子の重合度と高分子官能基の反応性
に及ぼす影響について検討する。生成物のGPCを Reshaping

により補正して) 各試料のGPCを求めた(本ポリアーの重量分率に
くるで、) 各試料の重量分率を求め、測定を数回繰り返して加
算して平均をとる操作を加えた)。

3.3 結果およびその考察

3.3.1 1,4-クロロメチルベンゼン重合体の合成とそのGPC

Table 3.2 に反応分子の重合度を変化させた場合の1,4-クロロメチル
重合体の反応条件を示す。

Table 3.2 Reaction conditions of coupling reactions between
chloromethylated polystyrene and polystyryl anion, varying the
molecular weight of polystyryl anion (Solvent, THF; Reaction
temp., 20°C)

No.	Backbone ^a (Molar number of molecule/l) $\times 10^3$	Polystyryl anion	
		Concn. (mol/l) $\times 10^4$	DP ^b
GR-1	2.87	3.5	1471
GR-2	3.19	3.8	990
GR-3	3.36	4.2	192
GR-4	3.91	4.6	62

^a Chloromethylated polystyrene; $M_n = 1.65 \times 10^5$ (DP=1471,
chloromethyl groups=250/l-polymer).

^b degree of polymerization.

GR-1 ~ GR-4 の反応生成物のGPC を Fig. 3.3(a) に示す。
 ストリーカウントにピークを一つもつ GPC は本反応の副高分子で GR-1 ~
 GR-3 についていずれも高分子重鎖に生成物を残していること
 がわかる。分子のストリーカウント値が 1 分岐体であることを示す。

しかし GR-4 のように反応主鎖に比べて非常に短かい場合、ほと
 んど高分子重鎖側で GPC がシフトしていない。古い主鎖に短かい
) 本の枝が結合して 3 ついではポリマーの分子形態に変化はされほ
 どないものと考えられる。Fig. 3.3(b) は GR-1 ~ GR-3 について
 Reshaping を示す。1 分岐体 (GR-4) の GPC を補正したものを
 示す。

次に枝高分子の重合度を一定にして幹の重合度を変化する。1 分岐
 グラフト体を合成した。反応条件を Table 3.3 に、生成物の GPC
 および補正した GPC を Fig. 3.4(a, b) に示す。GR-3 の反応
 で用いた $50 \sim 100$ の重合度は 192 であり、GR-3, GR-5 および
 GR-6 の 3 範囲で、1 分岐体生成反応における副高分子の反応条件と
 幹重合度の影響について比較検討することにする。

Table 3.3 Reaction conditions of coupling reactions between
 chloromethylated polystyrene and polystyryl anion, varying
 the molecular weight of chloromethylated polystyrene (Solvent,
 THF; Reaction temp., 20°C)

No.	Backbone ^a		Polystyryl anion ^b
	(Molar number of molecule/l) $\times 10^3$	DP	Concn. (mol/l) $\times 10^4$
GR-5	3.63	462	4.6
GR-6	3.01	79	3.8

^a Chloromethylated polystyrene

^b $M_w = 2.0 \times 10^4$ (DP = 192).

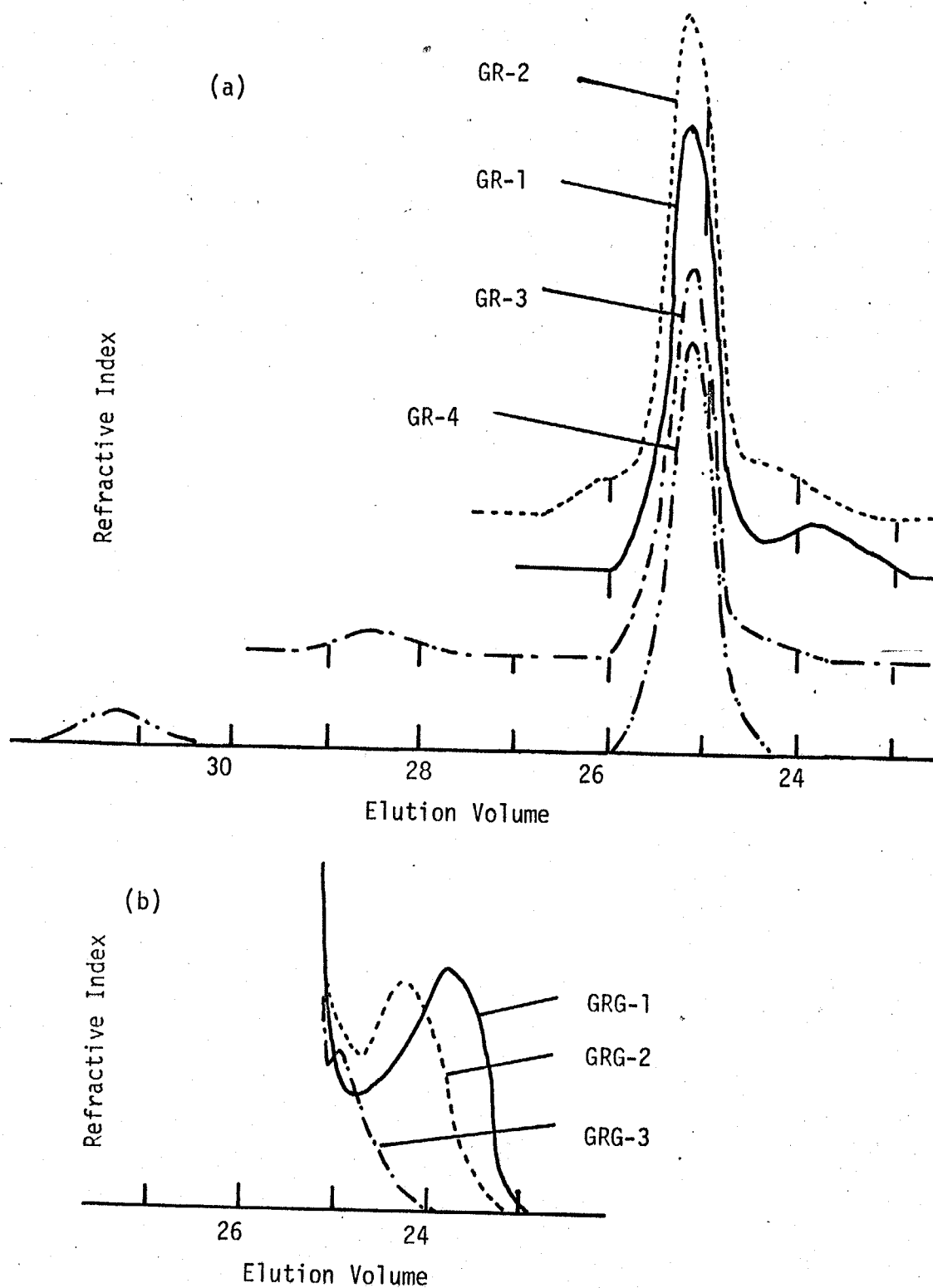


Fig 3.3 GPC profiles of GR-1 GR-4: (a) GPC of reaction products; (b) Reshaped GPC of 1-branched graft copolymer(GRG).

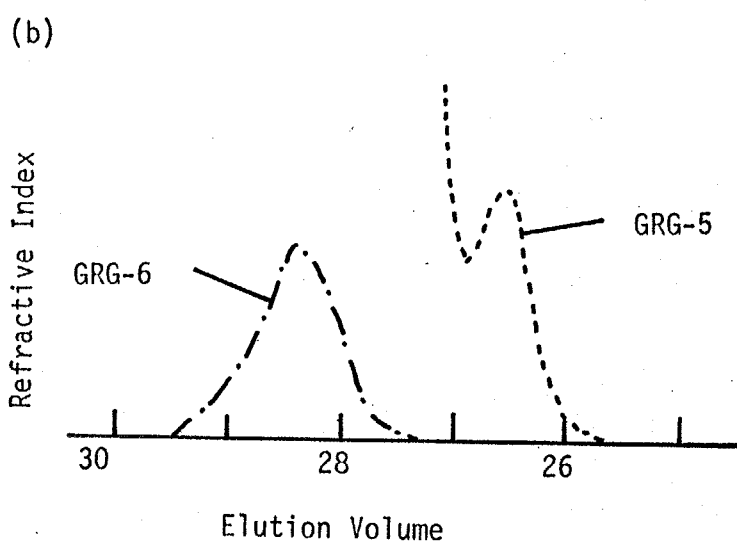
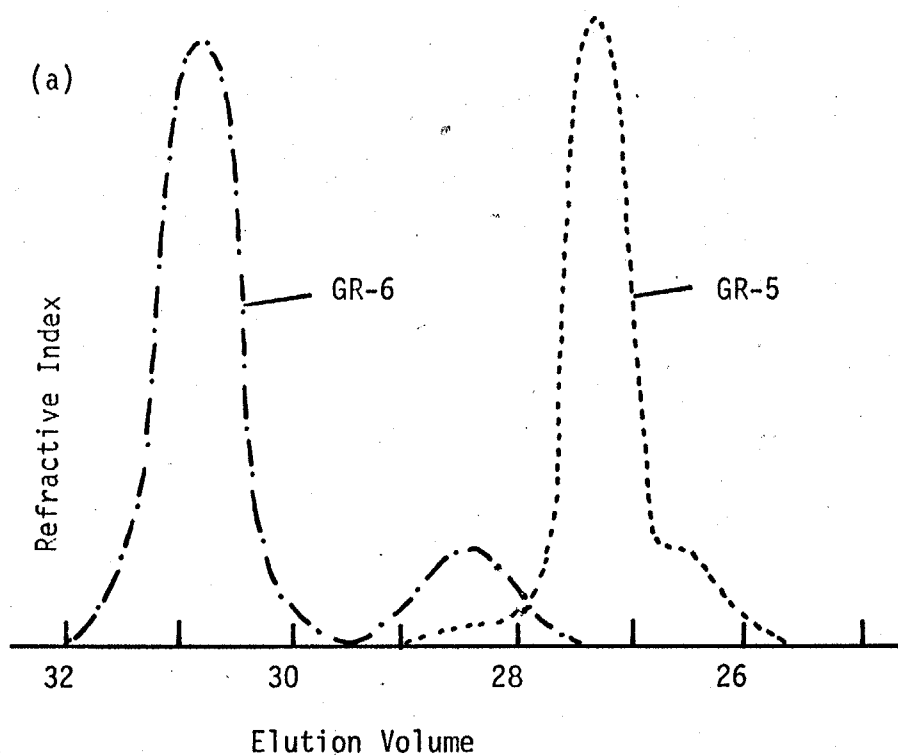


Fig 3.4 GPC profiles of GR-5 and GR-6: (a) GPC of reaction products; (b) Reshaped GPC of 1-branched graft copolymer.(GRG)

3.3.2 3分岐スターポリマーのGPC

Fig 3.5(a) に合成1分岐スターポリマーのGPCの1例(SA-2)を示す。全成分は3つのピークをもつこととなる。低分子量側の2つのピークはそれぞれ用いる $\text{St} \sim \text{Br}^{\text{TM}}$ (分子量 P_2, P_3) であり、高分子量側に1つは3つのピークから官能基高分子停止剤 (P_1) と合成1分岐スターポリマーの混合物と考えられる。図に $(P_1 + P_2)$, $(P_1 + P_3)$ のピーク位置を指標で示す。この位置にGPCが表れないことより、右進方向の順にそれぞれ $(P_1 + 2P_2)$, $(P_1 + P_2 + P_3)$ および $(P_1 + 2P_3)$ の分子量をもつ分岐高分子と考えてよい。これに Reshaping の操作を加えると Fig 3.5(b) に示すような補正されたGPC曲線が得られる。このような操作をして構造に対応するスターポリマーの流出ピークを読みとる。Table 3.4 にスターポリマーの流出ピーク位置を示す。

Table 3.4 Hydrodynamical dimension of star polystyrene.

(a)

No.	P_1 (DP)	P_2 (DP)	P_3 (DP)	Elution peak count		
				$P_1 + 2P_2$	$P_1 + P_2 + P_3$	$P_1 + 2P_3$
SA-1	1.53×10^5 (1471)	6.50×10^4 (625)	8.76×10^4 (842)	24.33	24.47	—
SA-2		4.50×10^4 (432)	1.08×10^5 (1042)	24.64	24.32	23.92
SA-3		2.25×10^4 (216)	1.30×10^5 (1250)	—	24.17	23.63
SA-4		9.15×10^3 (88)	1.43×10^5 (1379)	25.21	23.86	23.60

(b)

No.	P_1 (DP)	P_2 (DP)	P_3 (DP)	Elution peak count		
				P_1+2P_2	$P_1+P_2+P_3$	P_1+2P_3
SB-1	1.03×10^5 (987)	6.50×10^4 (625)	8.76×10^4 (842)	24.72	24.57	—
SB-2		4.50×10^4 (432)	1.08×10^5 (1042)	24.95	24.45	24.18
SB-3		2.25×10^4 (216)	1.30×10^5 (1250)	—	24.29	23.85
SB-4		9.15×10^3 (88)	1.43×10^5 (1379)	25.75	24.17	23.06

(c)

No.	P_1 (DP)	P_2 (DP)	P_3 (DP)	Elution peak count		
				P_1+2P_2	$P_1+P_2+P_3$	P_1+2P_3
SC-1	2.04×10^4 (196)	6.50×10^4 (625)	8.76×10^4 (842)	24.73	25.19	—
SC-2		4.50×10^4 (432)	1.08×10^5 (1042)	25.72	25.11	24.18
SC-3		2.25×10^4 (216)	1.30×10^5 (1250)	26.41	25.04	24.16
SC-4		9.15×10^3 (88)	1.43×10^5 (1379)	27.81	24.98	24.15

(d)

No.	P_1 (DP)	P_2 (DP)	P_3 (DP)	Elution peak count		
				P_1+2P_2	$P_1+P_2+P_3$	P_1+2P_3
SD-1	2.04×10^4 (196)	2.40×10^4 (231)	2.43×10^4 (234)	—	27.14	—
SD-2		1.12×10^4 (108)	3.64×10^4 (350)	—	26.90	26.41
SD-3		8.84×10^3 (85)	3.89×10^4 (374)	—	26.84	26.40

3.3.3 1)分岐生成におけるスラフト位置に及ぼす枝高分子の重合度の影響

Table 3.4 (a), (b), (c) で合成したスターポリマーの $(P_2 + P_3)$ は 1)分岐生成反応 (GR-1 ~ GR-3) の枝高分子の重合度: 147) にほぼ等しい組合せで選んであり, また P_1 は反応で用いたリビンスポリマーの重合度に等しい。したがって Table 3.4 (a) のスターポリマーの 1)分岐の重合度と流出フローの関係から, GRG-1 のスラフト位置を求めることができます。同様に Table 3.4 (b) および Table 3.4 (c) のスターポリマーの特性を用いれば, それぞれ GRG-2, GRG-3 のスラフト位置は推定できます。Fig 3.6 (a, b, c) にそれぞれの P_1 を一定として P_2, P_3 を変化した場合 ($P_2 + P_3 = \text{一定}$) の三岐スターポリマーの P_2 とカウント数の関係を示す。一方, Fig 3.3 (b) のGPCから GRG-1 ~ GRG-3 の 1)分岐の流出フローを GRG-1 (23.87), GRG-2 (24.25), GRG-3 (25.06) と読みとることができます。Fig 3.6 に示してゐる値に相当する 1)分岐のスラフト

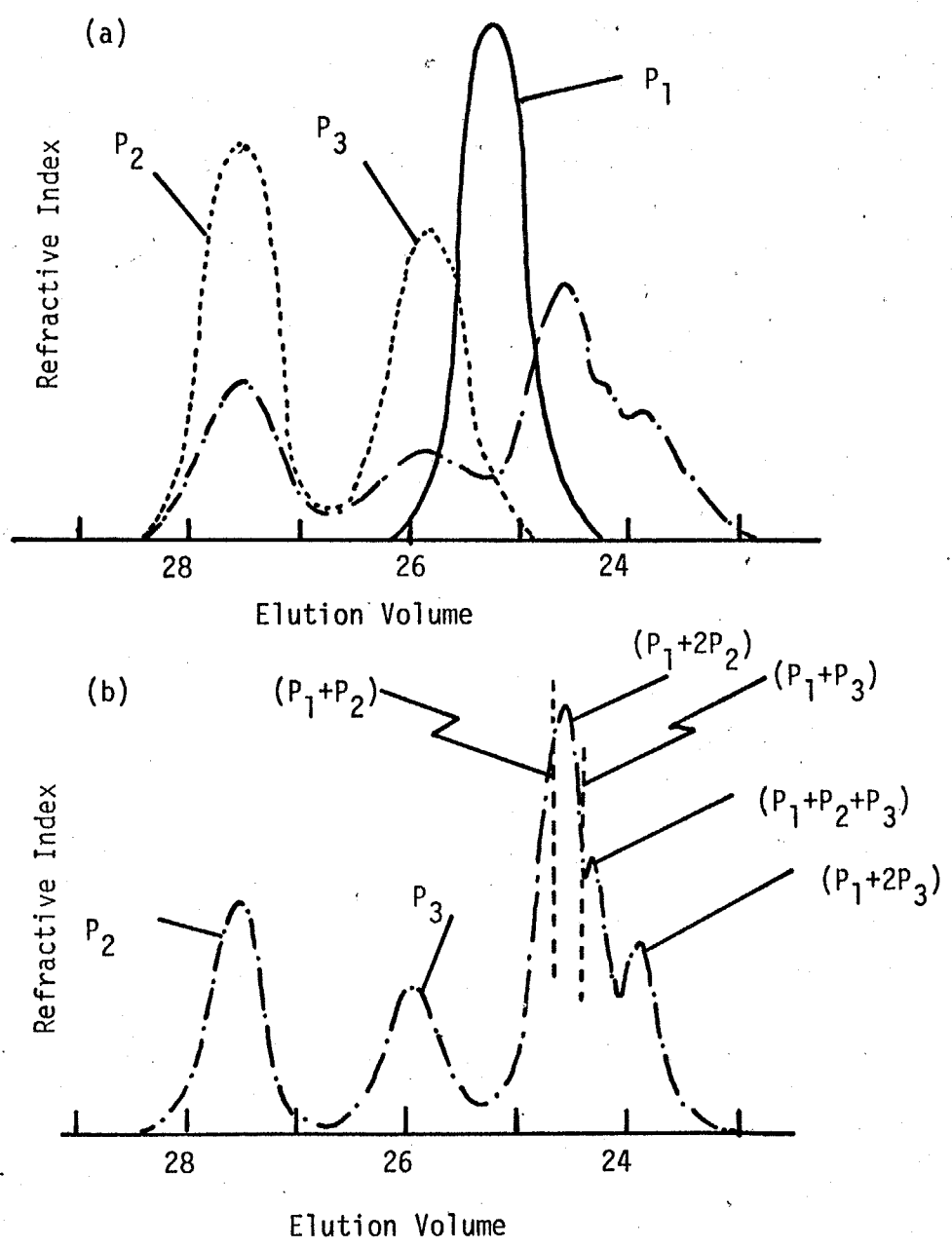


Fig 3.5 GPC profiles of star polystyrene(SA-2): (a); (—), two functional coupling agent having a single polystyrene(P_1); (-----), two components of polystyryl anion(P_2 and P_3); (— · — · —), reaction product (b), reshaped GPC.

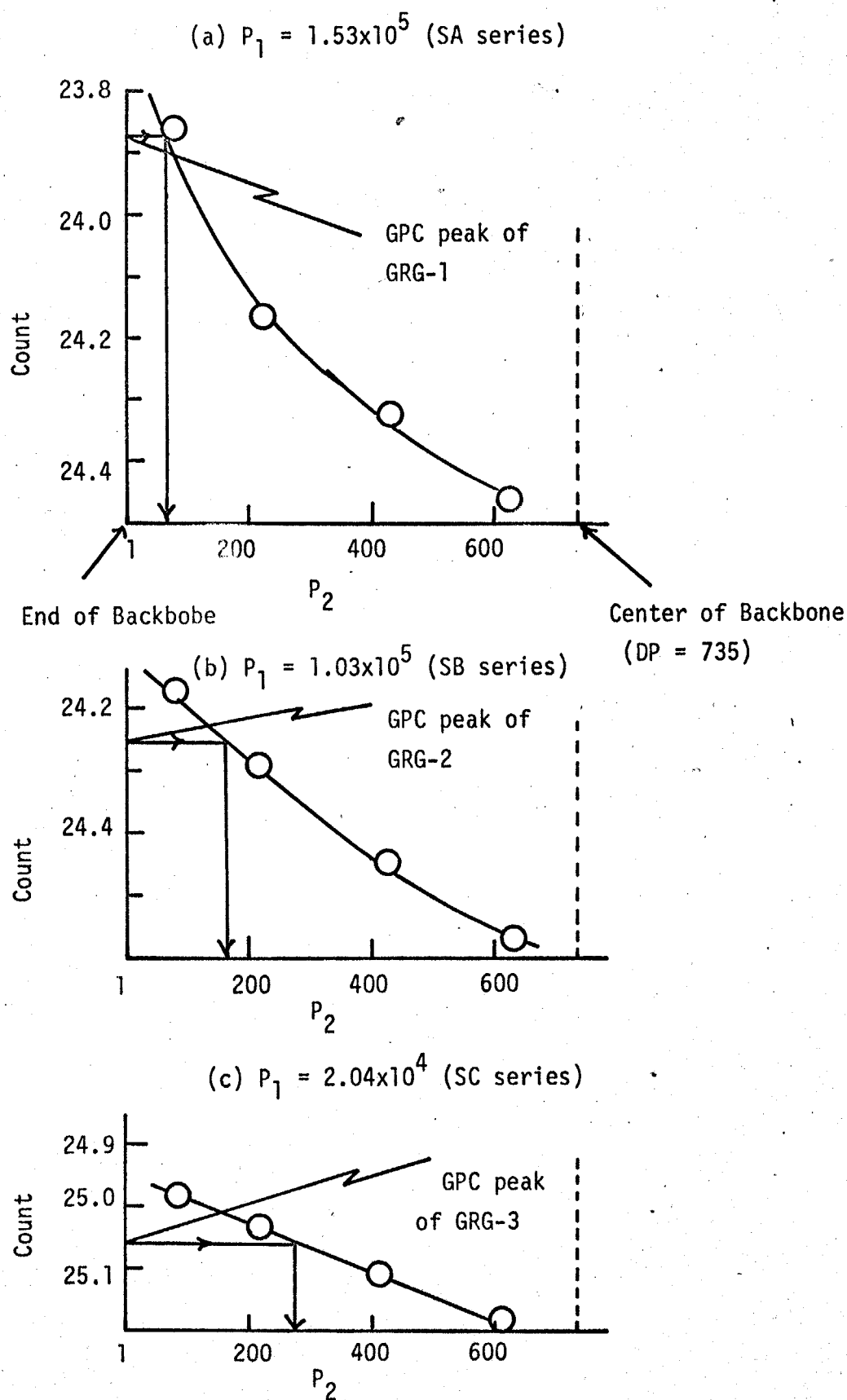


Fig 3.6 Relationship between elution count and P_2 for star polystyrene(SA $\sim$ SC): $\bigcirc$, $P_1 + P_2 + P_3$.

位置を大行で示す。次に Fig 3.6 を数量化として Fig 3.3 (b) の GRG-1 ~ GRG-3 の補正した GPC の流束分布と幹筋力との重合度及び変換する操作をすれば、各ノードのクラフト位置の分布を定めることができる (Fig 3.7)。これは次のように、リビンス・アリアーのノード位置を増加するにつれ、ノードのクラフト位置はより官能基に近づくことになる。また用いたリビンス・アリアーのノードの大きさによらず、結合位置に近づくほど側鎖の末端に結合していることになる。このことはオノ・段目の反応が完全にランダムに進行する可能性が高いことを示している。このことはノードの排除効果も示していることを示す。リビンス・アリアーのノード増加により、幹筋力との重なり距離は遠くなりノードの重なりは小さくなり、幹筋力の中心から最も近い位置に配置しているオノ・段目になるであろう。

3.3.4 ノード完全化に及ぼすクラフト位置に及ぼす幹重合の影響
前節と同様の方法によりノード GRG-3, GRG-5, GRG-6 で比較してみる。GRG-6 については幹重合が 79 と非常に小さく、 P_2 および P_0 のリビンス・アリアーの選択をできるため、その省略した。Fig 3.8 に Table 3.4 (d) のスター・アリアーの P_2 とカウント数の関係を示し、GRG-5 の流束ピーク: 26.80 に相当するクラフト位置を大行で示す。クラフト位置を明確にするため、幹の末端から中心に近づく距離の比で GRG-3 と GRG-5 と比較する。

$$\text{GRG-3} : \frac{280}{739} = 0.38$$

$$\text{GRG-5} : \frac{50}{281} = 0.21$$

となり、反応が一定の場合、幹の重合度は小さくなるにつれ、幹の末端

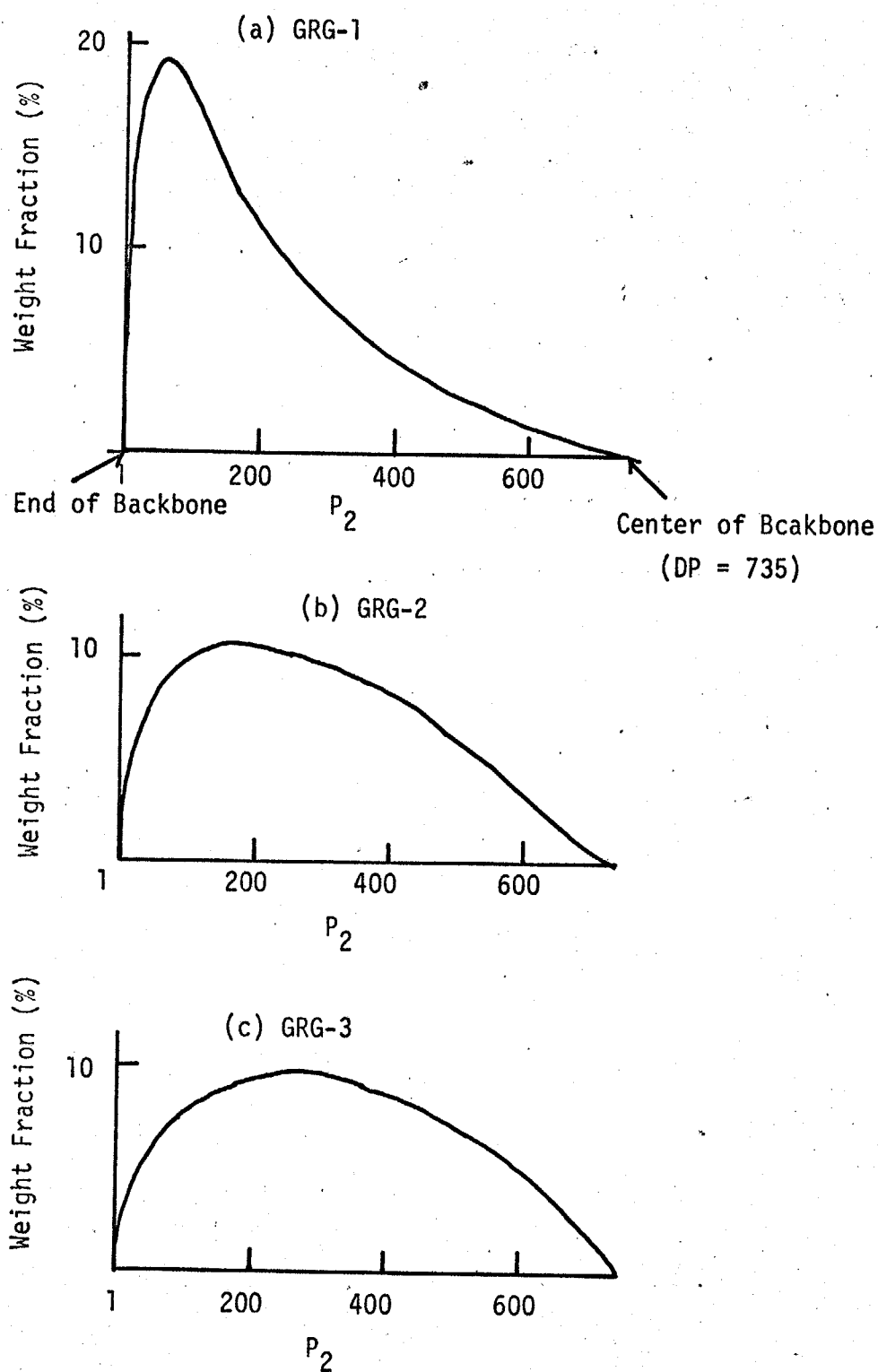


Fig 3.7 Distribution of grafting site for GRG-1, GRG-2, and GRG-3.

官能基にたい部分と反応しやすくなる。また Fig 3.7 の GRG-5 の
 主鎖位置分布と、先に述べた GRG-3 の主鎖位置分布 (下は
 Fig (c)) とくらべると、前者位置に GRG-3 よりかなり多い。3.3.4 と同様
 に側鎖の末端の方に偏重していることがわかる。この原因を考察

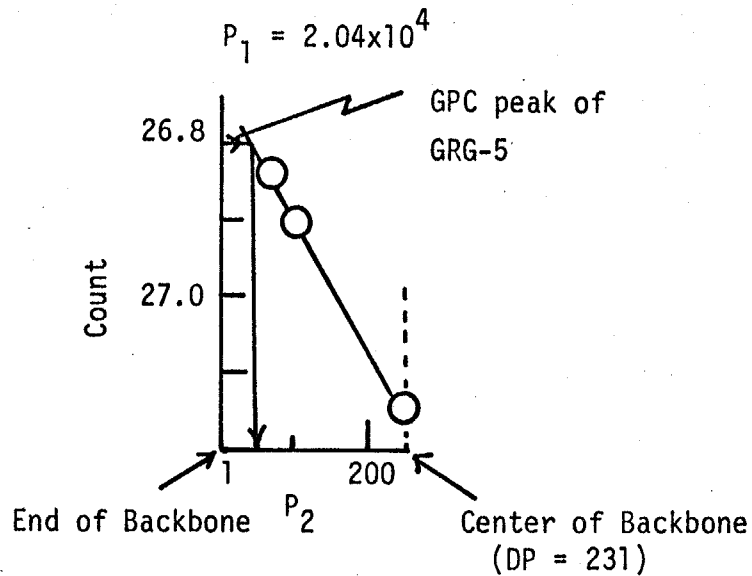


Fig 3.8 Relationship between elution count
 and P_2 for star polystyrene (SD series): $\circ$,
 $P_1 + P_2 + P_3$.

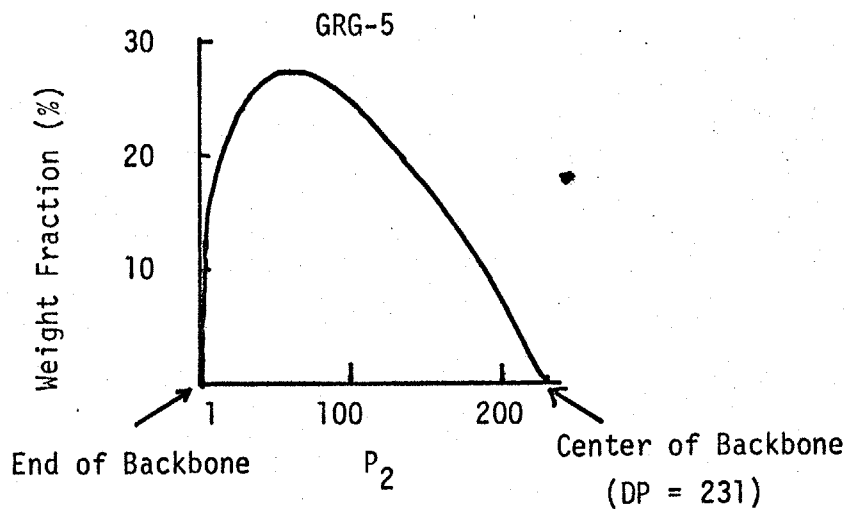


Fig 3.9 Distribution of grafting site of
 GRG-5.

あると、幹高分子中にある官能基の配置の確率を考えると、この結果を得ることも考えられるが、枝が一定で幹が小さくなるということとは違ってくる。残基の差はあるが、幹一定で枝が大きくなると場合の数が十間の反応と同じことであると考える。結局、ふたつで考察すると同様のことにここでも作用しているのであろう。

3.4 おおめ

本章では、各々の重合度の異なるスターポリマーを合成し、そのGPCの流出ピークを求めて、各々の反応の経路を明らかにした。一方、幹がより枝の重合度の異なる反応条件下で、1)各々のクラフト重合度を合成し、GPCの流出ピークを求め、前記スターポリマーで作製した樹脂を用いて、各々の位置を決定し、幹がより枝重合度及び1)各々のクラフト重合度の経路と見比べる結果を検討した。結果を要約すると、

1. 枝があるの重合度の増加に伴ない、本筋に近い官能基の反応の割合が多くなる。
2. 幹高分子の重合度の減少に伴ない、1.と同様本筋官能基の反応の割合を増加する。
3. 1)各々の1)各々のクラフト重合度を分布にもよりみれば、本筋官能基の方に偏重している。

1. 2. については、分子間の排除反応の初案と考えられ、むしろ、完全にランダムな反応は1)各々のクラフト重合度ではありえない可能性を占めているものと考えた。

参考文献

- 1) J. Herz, M. Hert and C. Strazielle; Makromol. Chem., 160, 213 (1972)
- 2) P. E. Pierce and J. E. Armonas, J. Polym. Sci., C 21, 23 (1968)
- 3) J. Pannell, Polymer, 12, 558 (1971)
- 4) S. Yen, Makromol. Chem., 81, 152 (1965)
- 5) Jones, G. D., Ind & Eng. Chem., 44, 2686 (1952)

第4章 AB型ブロック共重合体とリビンスポリマーの重合による クラフト共重合体の生成

43

§4.1 緒言

オ2章において(1)-クラフト共重合体の構造の解明、重合過程
中の(食塩濃度/官能基)比の増加による重合条件下では、重合初期に
は重合率でカップリング反応がないで、重合体は長い鎖を形成し、
これらの鎖は重合体と重合する確率が高いことを明らかにした。このように
オ1章目のクラフト過程は重合率で進行しない場合、オ2章目の
クラフト重合の反応はオ1章目のクラフト位置の影響を受け、どのような
クラフト位置の分布と重合率の増減がある状態である。オ1章目のクラフト
過程において重合率に近い官能基と重合しやすい重合結果、その
結果の場合、重合の官能基とのみ重合すると、AB型ブロック共
重合体の構造をもつポリマーを生成する。

本章では(DMA-ドメテルステレン) AB型ブロック共重合体と
ポリ(ドメテルステリル)アミン(芥末油:対カテオン、K)の
カップリング反応により2分岐クラフト共重合体のクラフト位置の分布
が混合溶媒(トリドメテルクロロアセタン)組成比によりどのよ
うな影響を受け、その結果、生成物の構造はどう変化するのか。
オ2章と同様に生成ポリマーの性質を3章で検討した。本章では、
リビンスポリマーの対カテオンとリチウムを用い、金属重合
によってオ2章の結果(対カテオン、リチウム)と差をみる
ことで検討した。

§4.2 実験

4.2.1. 試薬の調製

(MMA- α -メチルstyレン)ブロック共重合体はオマキと岡田氏に
よる。その命名の体系を Table 4.1 に示す。ここで数平均分子量
は浸透圧法で、流束ピークは GPC で測定し、求めた (測定条件は 2.2.4
に示す)。Fig. 4.1 に実験で A B 型ブロック共重合体の GPC を示
す。各ブロックの鎖長の分布を知る意味において Fig. 4.1 に曲線で
共重合体 B-1 の α -メチルstyレン鎖長の分子量分布を示す。その
カウント率は 2 カウント値で標準加里ステレンの GPC との比較から推
定すると分布 (M_w/M_n) は 1.01 以下である。これは MMA 鎖長分布

Table 4.1 Summary of (MMA - α -methylstyrene) block copolymer

No.	Molecular weight			[η] ^c (dl/g)	Elution peak count
	Block copolymer ^a length ^b	α -methylstyrene length ^b	MMA length ^b		
B-1 ^d	7.26×10^4	2.56×10^4	4.70×10^4	0.417	24.15
B-2	3.04×10^5	1.08×10^4	2.93×10^5	1.124	20.40
B-3	8.81×10^4	1.08×10^4	7.73×10^4	0.435	23.69
B-4	1.57×10^5	1.08×10^4	1.46×10^5	0.615	22.50
B-5	2.53×10^5	5.20×10^4	2.01×10^5	1.002	21.11
B-6	1.27×10^5	1.90×10^4	1.08×10^5	0.773	22.00

^a Measured by osmotic pressure measurements.

^b Calculated by viscometric measurements.

^c Measured in toluene at 25°C.

^d Used to the coupling reaction in this paper.

が加算され、B-1のGPCカウント値は、このカウント値で、共重合体の分布をなせしめ、各A、B鎖長はほぼ一定であることが推定できる。

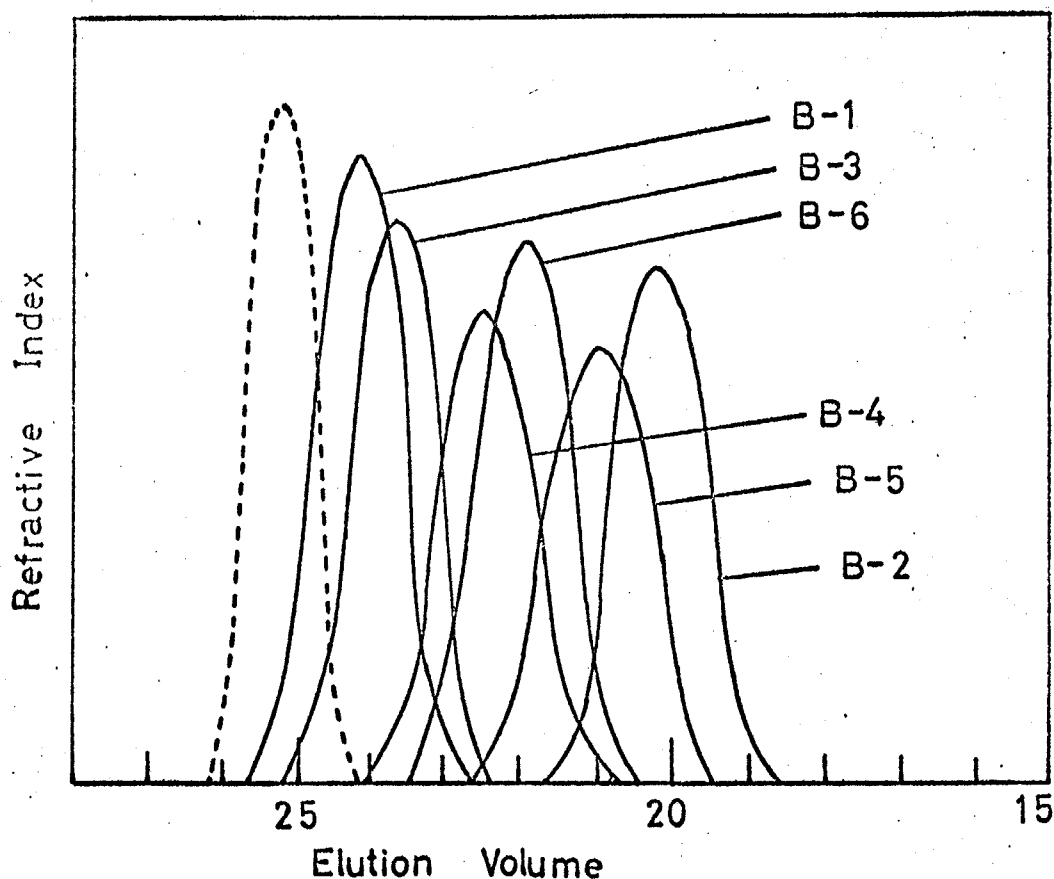


Fig 4.1 GPC profiles of (MMA - α -methylstyrene) block copolymers:

a dotted line(----), α -methylstyrene length of B-1.

一方、ポリ(α -メチルステリル)ア=カンはその章の方法により合成した。リビングポリマーとこの分子量をそれぞれ Volhard 法および粘度測定より算出した。

4.2.2. AB型ブロックポリマーとポリ(α -メチルステリル)ア=カンの反応

反応は、 -78°C 封管中で高真空下において行なう。スチレンとプロト共重合体を合成するため、AB型ブロック共重合体の分子の

リビントポリマーを誘入する、A B型ブロック共重合体の分子数に対して充分低いリビント濃度となるよう留意した。Table 4.2 に反応条件を示す。

Table 4.2 Coupling reaction of poly(α -methylstyryl) anion with (MMA - α -methylstyrene) block copolymer in mixed solvents (THF - methylcyclohexane). (Reaction temp., -78°C)

No.	Block copolymer ^a Concn. (molar molecular number/l) $\times 10^3$	Poly(α -methylstyryl) anion ^b , Concn. (mol/l) $\times 10^4$	Methylcyclohexane % (volume)
S-1	1.64	2.05	12.5
S-2	1.72	2.05	6.3
S-3	1.45	1.79	0

^a $M_n = 7.26 \times 10^4$ (α -methylstyrene length 2.56×10^4 ; MMA length 4.70×10^4)

^b $M_w = 2.56 \times 10^4$

4.2.3 クラフト共重合体の分離およびそのキャラクタリゼーション
反応生成物をクロロヘキサンで48時間、 82°C でソックスレー抽出し、残り(α-メチルステリソ)のホモポリマーを分離した(赤外吸収、GPC測定により確認)。抽出残渣はクラフト共重合体のみを分離するため、この1%-ベンゼン溶液をメタノールに非溶媒として沈殿分離した。GPC(測定条件は2.2.4を参照)からこの分離プロセスの有効性を確認した。次に生成したクラフト共重合体の組成を確認するため Sephadex LH-20 (1%-ベンゼン溶液)で初期分画物(PGF下)と最終分画物(PGF上)の数字平均分子量および炭素含量(元素分析)を測定した。

4.3.1 AB型ブロック共重合体とリビングポリマーの反応

反応生成物のシクロヘキササン抽出部は赤外吸収およびGPCから、ポリ(α -メチルステレン)であることを確認した。Fig 4.2にシクロヘキササン不溶部のGPCを示す。

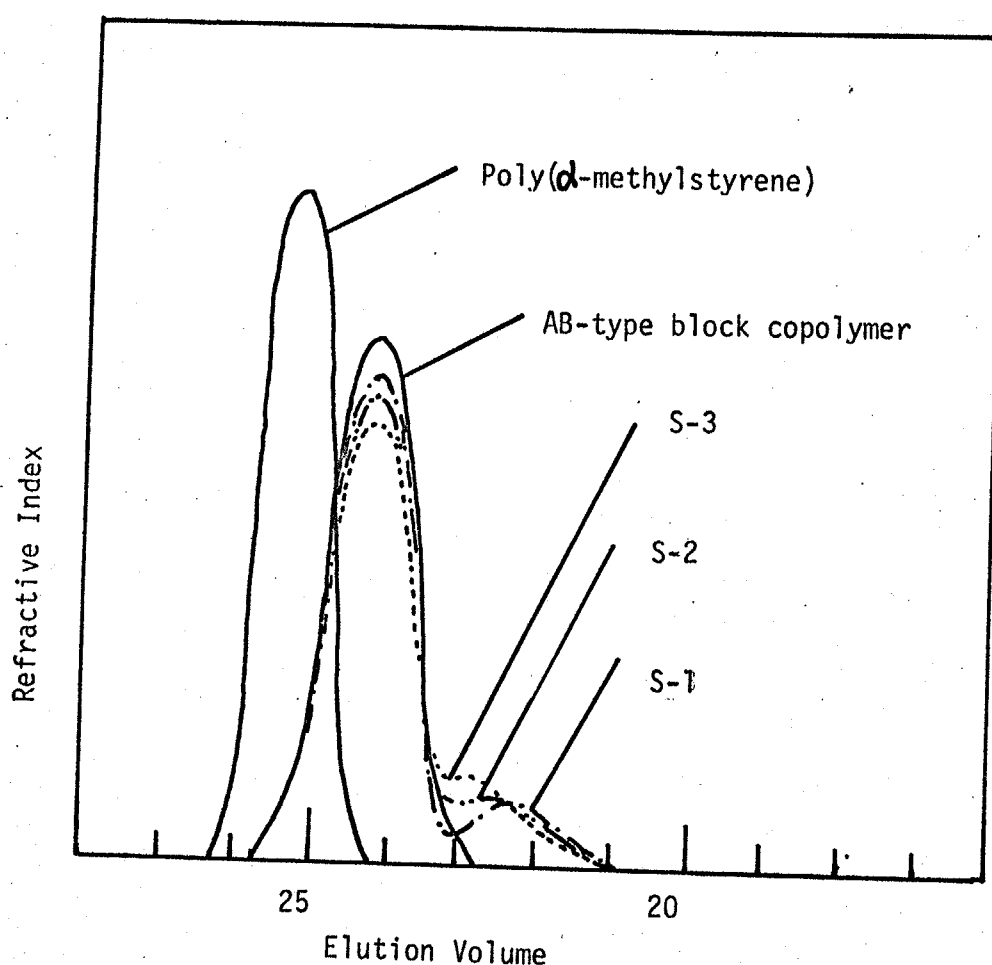


Fig 4.2 GPC profiles of reaction products(S-1, S-2, and S-3) unextracted by cyclohexane.

こめらうめらうようは各反応物 (P-1 ~ P-3) の不溶部はスフのピークをもつこととみえられた。低分子側の各ピークは本反応のAB型ブロック共重合体の分子量を布一致している。そして各反応生成物のGPC初期流出体積は一致していることより、P-1 ~ P-3の各反応物はほぼ同一組成なるグラフト共重合体であることとみえられる。

4.3.2 グラフト共重合体の分離とキャラクタリゼーション

インデソメタール系で流液分離した分離物のGPCをFig 4.3に示す。流液初期のカウントをいくぶん一致していないが、この分離方法はかなり有効であることとみえらる。ここで分離したグラフト共重合体をPGと略記する。また図に点線でお示したGPCはPG(W-1)と

Table 4.3 Molecular weights and carbon contents of PGFF and PGFL

No.	Molecular weight (Mn)×10 ⁻⁴		Carbon(%)			
	Calcd. ^a	Observed ^b	Calcd. ^a	Found ^c		
		PGFF		PGFL	PGFF	PGFL
PG(S-1)		9.85	9.78		76.70	76.62
PG(S-2)	9.81	9.79	9.75	76.55	76.63	76.50
PG(S-3)		9.78	9.76		76.61	76.52

^a Calculated assuming as 1:2-graft copolymer.

^b Measured by osmotic pressure measurements.

^c Calculated by elemental analyses.

Sephadex LH-20 で分離した初期分画物 (PGFF) と最終分画物 (PGFL) であり、これらの数平均分子量および炭素含量を Table 4-3 に示す。PG(S-2) の PGFL について、ホリスの AB 型ブロック共重合体の混入率は 2% 程度であり、この程度の混入であれば、GPC のピーク位置に移動しない。組成も 2 分岐スラフト重合体とほぼ等しく、均一であるといえる。

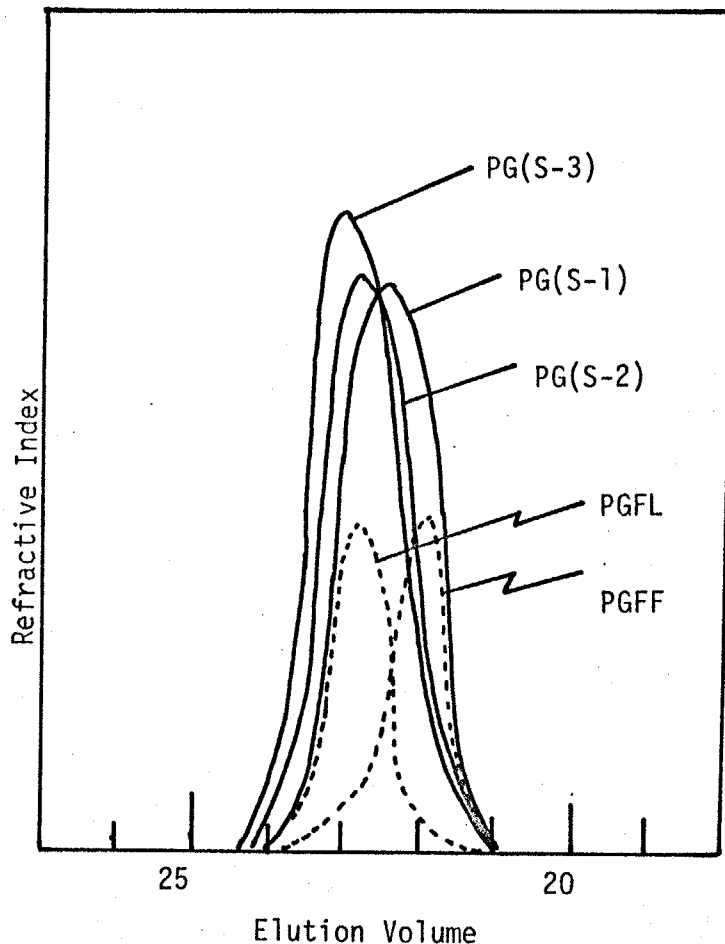


Fig 4.3 GPC profiles of graft copolymers (PG(S-1), PG(S-2), and PG(S-3)) separated by benzene - methanol system: PGFF, the first fraction of PG(S-1) fractionated by Sephadex LH-20; PGFL, the last fraction of PG(S-1) fractionated by Sephadex LH-20.

4.3.3 2分岐目のクラフト位置に及ぼす溶媒の影響

分子量および組成が同一であるにもかかわらず、Fig. 4.3 に示すように、反応条件の変化により構造の異なる2分岐クラフト共重合体を得られる。これはリビングポリマーの対カチオンを用いた重合の機構に由来する。骨格となるブロック中のA、Bの各鎖長の割合は元々せいまいものであるが、鎖長の不均一性により反応の過程に変化が生じる。これは、オ2章と同様、生成したクラフト共重合体の分岐位置が変化するためと考えられる。食塩濃度を増加するにつれ (Fig. 4-1), ABA-カプスリン型に近い2分岐クラフトの構造をもつものが増える。これは、事実上オ2章の結果とほぼ一致の理由で生じるものと考えられる。それとも、一方の末端に枝が入るために何らかの効果を及ぼすものという可能性もある。傾向としては、オ2章に述べたものと同じであり、PMMA鎖にホリ(メチルメタクリル)鎖が入るために、食塩濃度でラジカルシキレンスを起こすような結果とはなっていない。結局、1本枝が入るための脱セグメントによる効果は構造の同質性であり、オ5章の多分岐クラフト共重合体の生成段階およびオ6章の速度論的取り扱いでその影響をより明らかにすることが可能である。

5.4.4 まとめ

本章ではクラフト共重合体の生成過程の一例として、枝が対にカプスリン型とABA型ブロック共重合体を高分子として送り、リビングポリマーへのカプスリン型により2分岐目の構造による影響をオ2章と同じ研究方法で検討した。その結果、次の事実が得られた。

食塩濃度を増加するにつれ、ABA-カプスリン型2分岐クラフト

共重合体に近い構造をもつ全成物を得られる。

この結果はオ2章で得られる結果と傾向として一致している。

現象の主原因はオ2章で考察したものと同一のものである。1) 反応を導入するに於ける効果とより明瞭に示すための検討は、オ2章およびオ6章で行なう。

第5章 多分岐クナフト共重合体の生成反応

85.1 緒言

オ2章およびオ3章では1分岐、オ4章では分岐のクナフト共重合体を合成し、その性質から反応条件により生成クナフト共重合体の構造が異なることを明らかにした。長鎖の効果がその高分子側鎖基の等しい確率で反応する内部構造の要する加リマーを生成した。この結果は分子の高分子の重なる空間所にもめる各側鎖官能基の位置の分布がうまく反応に影響していることを示している。このことは一般に多数の側鎖を持つクナフト共重合体の生成においても、長鎖の効果がその生成条件によって生成物の構造に变化を与えることを予想される。前章までに取り扱った、高分子生成物の性質からクナフト位置の分布を推定する方法には自明と限界があり、多分岐クナフト共重合体については、この解析方法を用いることは難しく、別の方法による測定、解析が必要となる。

本章では高分子ナトリウムを用いて、当時の方法でアニオンの濃度の濃度変化を測定することによって、多分岐生成物の経時変化を追跡した。反応条件はオ3章と同様であるが分子間の相互作用など複雑な要素を混入しないクロルメチル化ポリステレンとポリステリルアニオンのカップリング反応を選んだ。リビングポリマーの分子量、官能基(アクリル)-官能基(メチルクロロアセチル)混合溶媒組成比、反応温度がクナフト共重合体の生成過程にどのような影響を与えるかを詳細に調べた。また経時変化のみならず、Sephadex 2H-20 で反応生成物のクナフト共重合体を分離し、浸透圧分子重量測定などからも導入された反応を求めて生成過程を検討した。

5.2 実験

5.2.1 試料の調製

クロルメチル化ポリステレンの合成と同じ方法で合成した。クロルメチル基含量は Volhard 法で沈澱滴定した結果、25%であった。クロルメチル化前後のポリマーの数平均分子量を浸透圧法（測定条件、5.2.4 参照）で測定した結果、それぞれ 3.52×10^4 、 3.92×10^4 であった。Volhard 法で花崗石クロライド含量を分子量を求めるとほぼ一致した。ポリステリルア=ワンの合成と同様に合成した。リビング末の濃度は、大過剰の $n\text{-BuBr}$ と反応させ、生成した KBr を Volhard 法で滴定することより、分子量は次の固有粘度より算出した。

$$M_w = 1.7 \times 10^5 [\eta]^{1.25} \quad \text{トルエン中 } 30^\circ\text{C}$$

5.2.2 クロルメチル化ポリステレンとポリステリルア=ワンのカッスリング反応

5.2.2.1 測定装置

低温でも使用できる新しい光計セル付の反応装置を製作した（図 5.1）。この光計セル付装置は全て Pyrex ガラスで製作されている。その特長はミラーを用いて光を反射させ、光路は全て真空に保っており、その中間の低温部にセルを挿入できる装置となっている。A 部にはクロムメッキした光路管がガラスに固定されており、光を反射させるようミラー（H）を図のような角度で取り付けられている。光は B 部の反応槽を通過して、一方の A 部のガラス管を通り、光を受光する。B 部を -78°C に保つても光は A 部上段のミラー一部に当たらず、効率よく受光することと可能である。

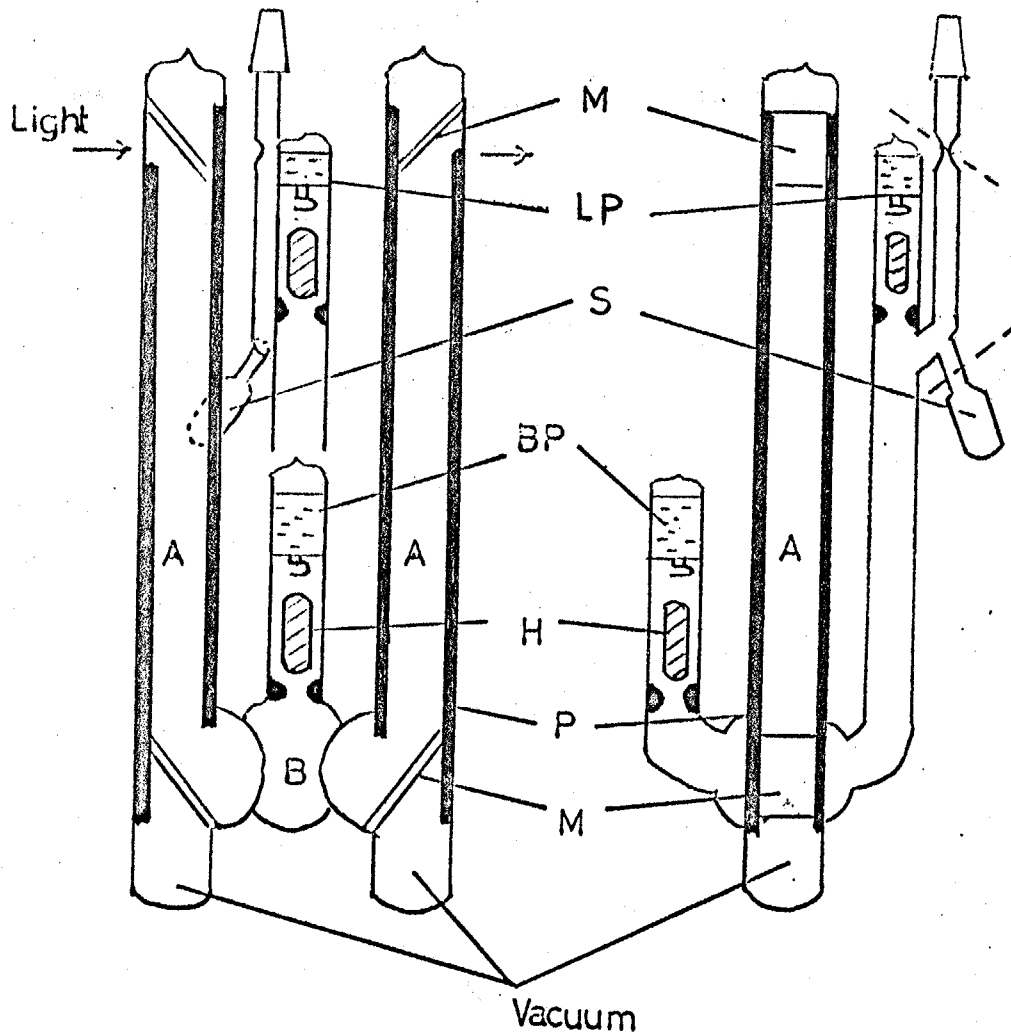


Fig 5.1 Reaction apparatus to measure the change of the concentration of polystyryl anion: LP, solution of polystyryl anion; BP, solution of backbone polymer; H, magnet coated with glass; M, mirror; P, tube plated with chromium; S, flask.

5.2.2.2 測定方法

装置を真空ライン (10^{-3} mmHg) に取りつけ、Bの反応槽下部から真空で全液を抜き取る。次に装置を分光光度計 (Hitachi) 39型 UV-VIS Spectrophotometer) のモノクロメーターと分光光度計の間へセットし、透過度をスキャン測定で 0~100% に

セットある。トリドはフラスコに残留し、ふた判じる。こいぶ
 かりステリルア=オン溶液(LP)を反応槽(B)に注ぎ、BPの幹かりア
 溶液を含めて反応装置を -78°C のジュア瓶に2時間保つ。最初に
 幹かりア溶液(BP)のフレーカスルシールを割って、反応槽Bに注
 ぐ。ストローク^①はこの特定吸収値を346 nmに持つことと和な
 りており^②, この波長でリビント末端の濃度変化を測定した。測定
 の概略をFig 5.2に示す。

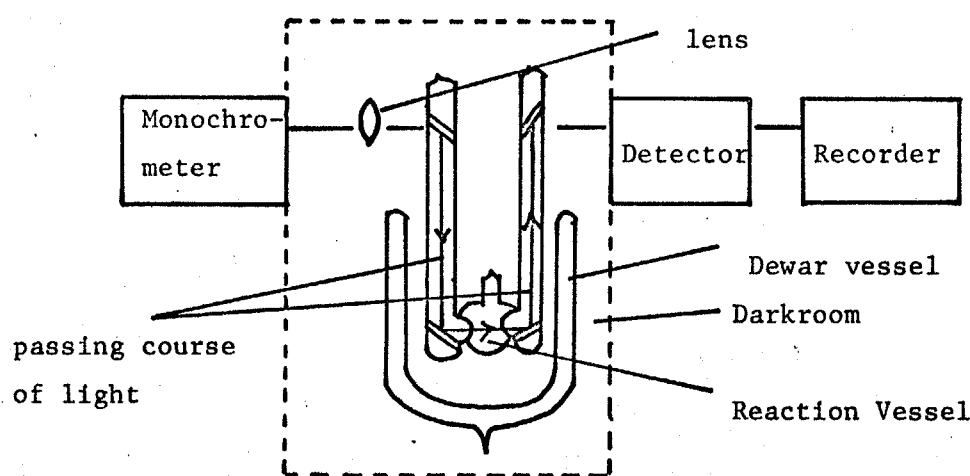


Fig 5.2 External appearance of reaction apparatus.

5.2.2.3 反応条件

主成過程に与える因子として(トリド-メチルシクロヘキサン)混
 合溶媒組成は、反応分子の分子量および反応温度を選んだ。

5.2.3 主成物のキャラクタリゼーション

反応主成物のGPCを測定した。(測定条件, 2.2.4を参照)
 多量体トラフト重合体と単量体あるため, 主成物の1%-ベンゼン溶液
 をSephadex LH-20を用いて分離した。単量体の確認のため分離
 物(P&F)のGPCを測定した。それらの平均分子量を

浸透圧で測定し、老齢測定より可算した高カチオンに等しいと平均の吸光度と比較した。

5.3 結果およびその考察

5.3.1 全成膜に于ける溶媒の影響

Fig 5.3 は混合溶媒中の膜でメタルクロロヘキサン(食溶媒)量を変化させた場合のリビント末端の濃度の経時変化を示したものである。これらの膜(C-1, C-2, C-3)において、高カチオンおよびポリスチリルア=ガンの各濃度はほぼ一定であった。また高カチオンの分圧も 2.05×10^{-4} と一定である (Table 5.1)。経時変化がみられるように、膜の初期においては、膜溶媒が食に相当する割合で減少する。1か1月か、膜はほぼ15分程度で終了しており最終状態(約40分後)でくると、食溶媒量が増加するにつれ、先述リビント量も少なくなっていることがわかる。次に示す全成膜のGPC測定結果の一例を示す (Table 5) の C-1, C-2, C-3, Fig 5.4(a)。いずれも2ピークの分圧分布曲線を得た。膜に用いたクロロメチル化ポリスチレンのGPCは点線(……)で示す。26カウント付近にあるピークは膜に用いたポリスチリルア=ガンの分圧分布と一致しており、未成膜の線状ポリスチレンである。C-1, C-2, C-3 の膜で得た全成膜は、いずれもクロロメチル化ポリスチレンより高カチオン量側にシフトしており、多量ポリスチレンが生成したものと考えられる。また傾向として食溶媒(メタルクロロヘキサン)量が増加するにつれ、多量ポリスチレンの分圧は小さくなっている。Sephadex 2H-20 により分離したポリマーPSPI のGPCを Fig 5.4(b) に示す。この結果PSPI のGPC曲線(C-1 ~ C-3 における場合も)は Fig 5.4(a) で得た高カチオン量のそれと一致した。PSPI の数平均分

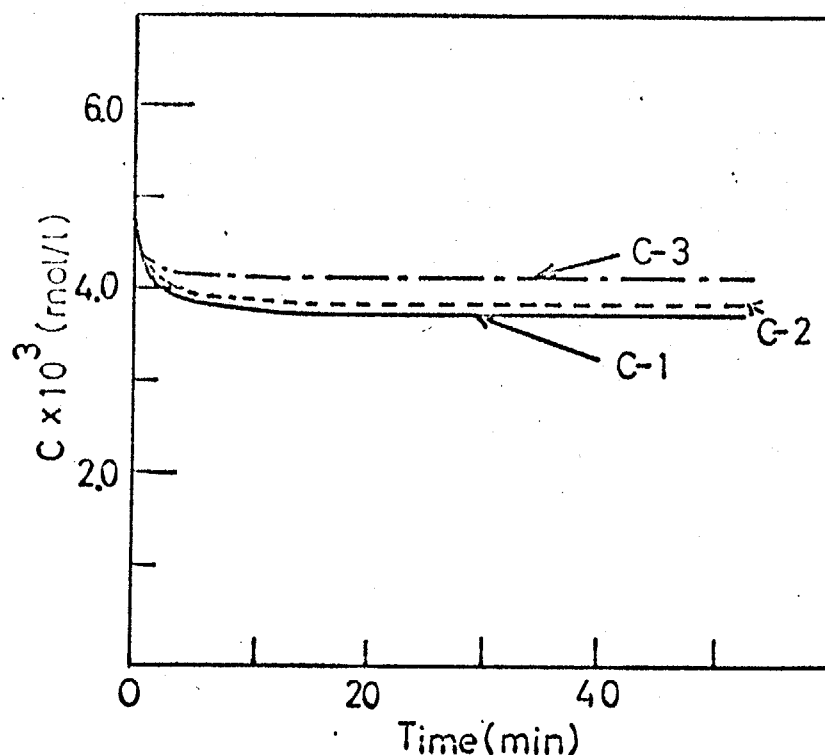


Fig 5.3 The concentration of polystyryl anion as a function of the reaction time: C-1(—), C-2(---), and C-3(- — -).

Table 5.1 Reaction conditions of coupling reactions of polystyryl anion with chloromethylated polystyrene, varying the content of methylcyclohexane in mixed solvents (Reaction temp., -78°C)

No.	Polystyryl Anion ^a Concn. (mol/l) $\times 10^3$	Coupling Agent ^b Concn. (mol/l) $\times 10^3$	MCH ^c %(Volume)	Polystyryl Anion in Final State ^d Concn. (mol/l) $\times 10^3$
C-1	4.524	6.436	0	3.752
C-2	4.369	6.280	13.6	3.889
C-3	4.360	6.189	23.1	4.134

^a $M_w(2.05 \times 10^4)$ was calculated from viscometric measurements:

^b $M_n = 3.92 \times 10^4$

^c MCH, methylcyclohexane

^d By photometrical measurement after 50 min.

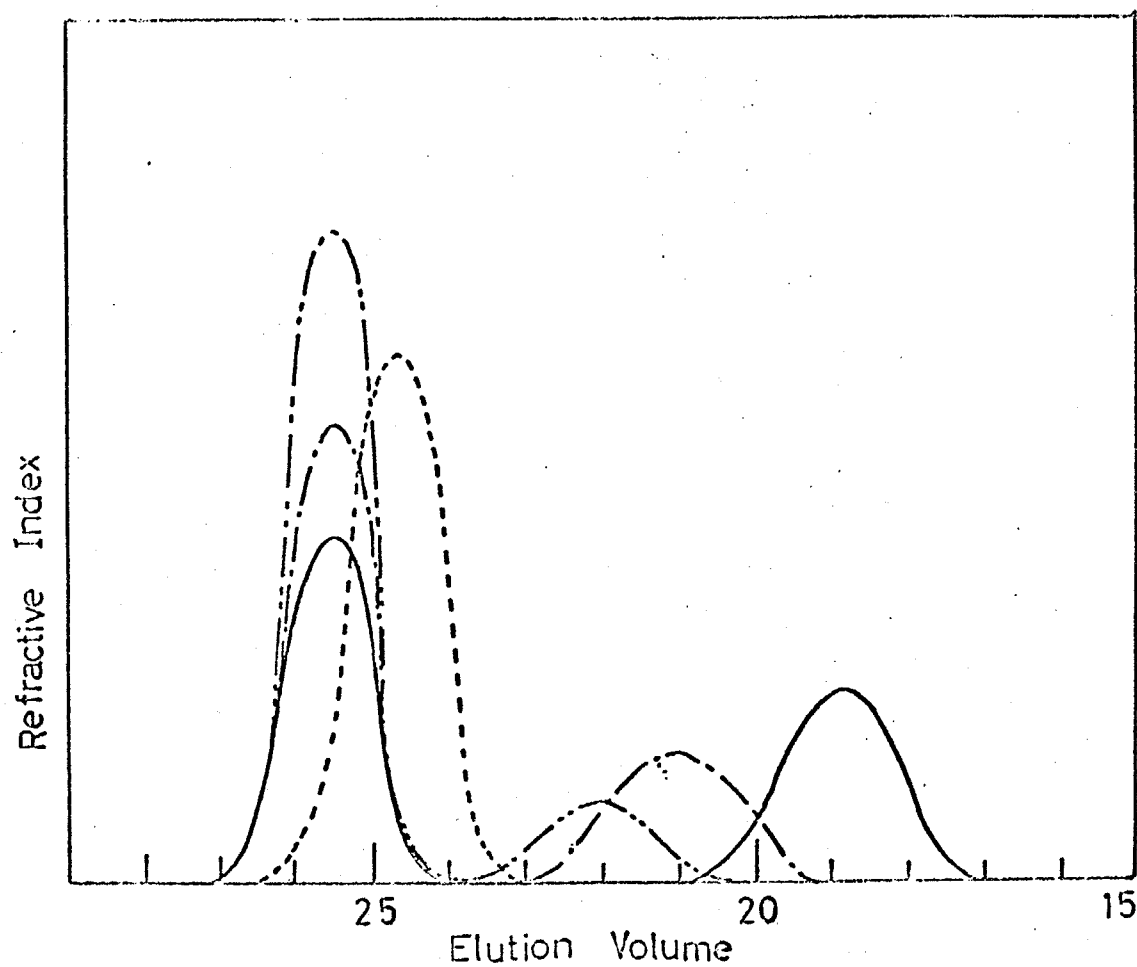


Fig 5.4(a) GPC profiles of the products and chloromethylated polystyrene: C-1(—), C-2(— · —), C-3(· — ·), and chloromethylated polystyrene(-----).

十量と浸透圧法で求めた。浸透圧法および粘度測定より計算した高分子) 相当りの平均の分子量を Table 5.5 に掲げておく。二つの測定方法より求めた平均分子量はほぼ一致しており、本序の反応条件下ではクロルメチル基と $\text{Si} \sim \text{O} \sim \text{Si}$ は定量的に反応するものと考えられる。Fig 5.3 および Fig 5.4(a, b) の傾向について以下の事項を考慮される。

混合溶媒中の反応では、その組成は下よりリビング末端の平均

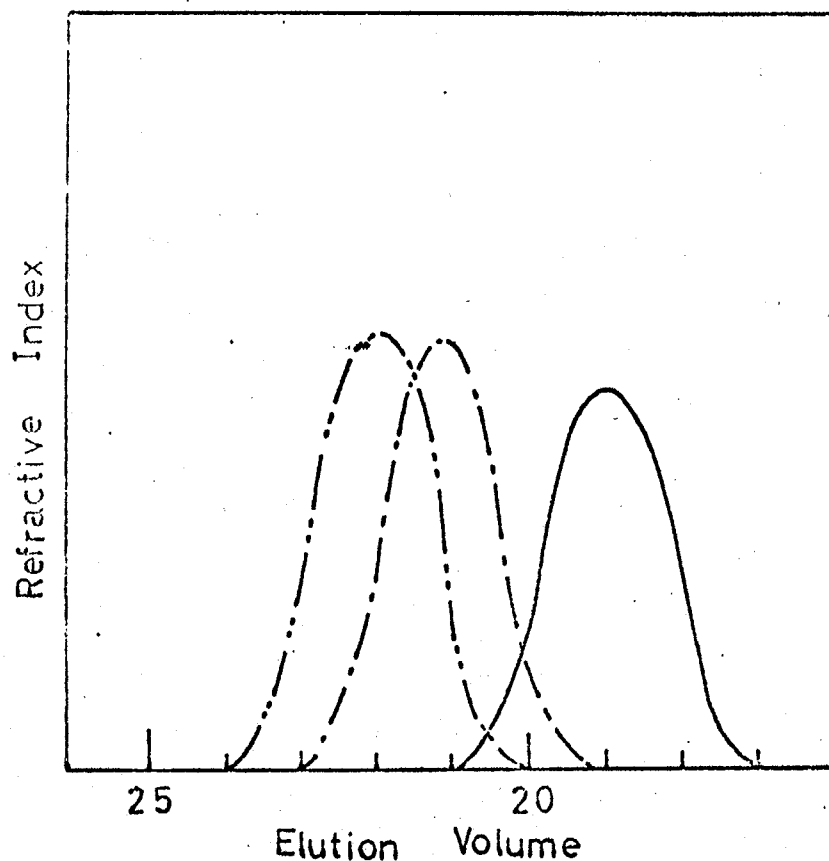


Fig 5.4(b) GPC profiles of PSF_1 : C-1(—), C-2(---) and C-3(- - -).

ががれ店性か変化ある。 リビント末端は通常 contact ion pair $\rightleftharpoons$ solvent separated ion pair $\rightleftharpoons$ free ion の平衡にあることはよく知られている。 食塩濃度を増加するに $\rightarrow$ れ、反応率、free ion の量は減少し、特にC-3の場合リビント末端の店性はきわめて低下していると考えられる。 一方、オ2章の結果と同様、分子形態の変化が反応率の増大を妨害するのなについて意見を述べたため、叔商分子の分子量を減少させ反応を介した。

5.3.2 生成速度に与えるリベンジ及びリーの分数量の影響

リビントホリアーの分数量をえ、 -78°C 、下リド中で反応を行な
 った (C-4, C-5 および C-1)。反応条件および結果を Table 5.2 か
 らおびけらる。Fig 5.5 の経時変化より反応の初期におい
 てポリビントホリアー分数量の増加とともに反応速度は下り、反応
 はいがれも 1/5 分程度で終) している。Table 5.4 に示す生成物
 フト重合体の分数量測定より、導入された平均の叔炭素ポリビントホリ
 アー分数量の増加とともに減少しており、リビントホリアーの分数量も
 フト生成物に影響を及ぼすこととなる。

5.3.3 生成物に与える反応温度の影響

これまでの反応は全て -78°C で検出された。その全てにおいて "ある段階における反応進行の停止" という現象をみられた。このことによる反応温度も生成過程における重要な因子ではないかと考えられた。それ故に反応温度をあるカップリング反応を行なった (Fig 5.6 および Table 5.3)。Fig 5.6 において、C-6 は最初、 -78°C で反応を行ない、50分後に冷却 (ドライアイス-メタノール) を取り除き、 20°C まで徐々に温度をあげたものである。図の破線 (---) は

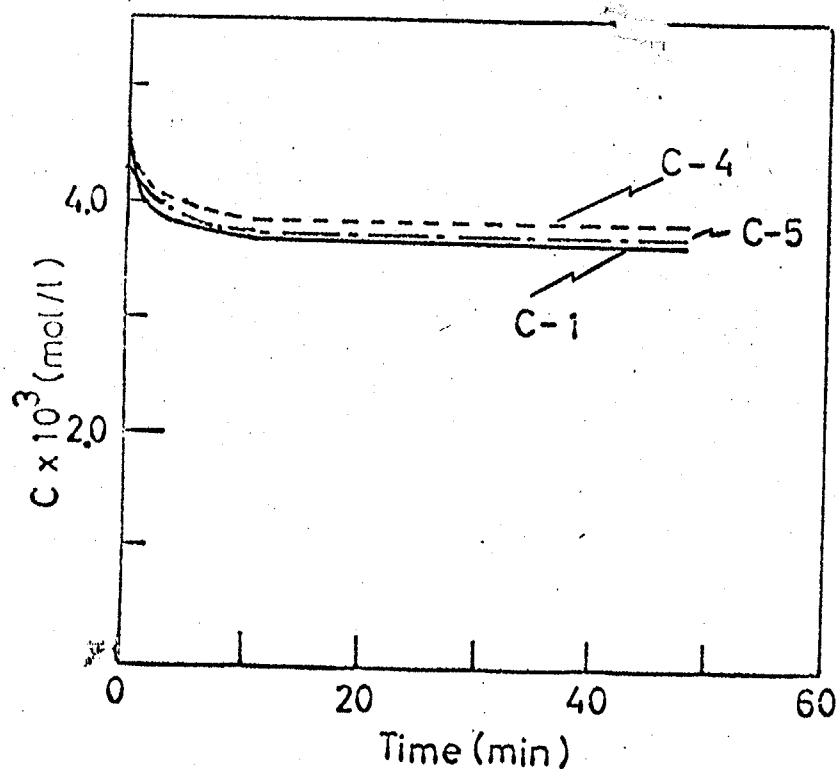


Fig 5.5 The concentration of polystyryl anion as a function of the reaction time: C-1(—), C-4(---), and C-5(-.-).

Table 5.2 Reaction conditions of coupling reaction of polystyryl anion with chloromethylated polystyrene, changing the molecular weight of polystyryl anion(Solvent, THF; Reaction temp., -78°C)

No.	Polystyryl Anion		Coupling Agent ^a	Polystyryl Anion in Final State ^b
	Mw $\times 10^{-4}$	Concn. (mol/l) $\times 10^3$	Concn. (mol/l) $\times 10^3$	Concn.(mol/l) $\times 10^3$
C-1	2.05	4.524	6.436	3.752
C-4	4.82	4.352	6.446	3.783
C-5	7.69	4.210	6.408	3.765

^a $M_n = 3.92 \times 10^4$

^b By photometrical measurement after 50 min.

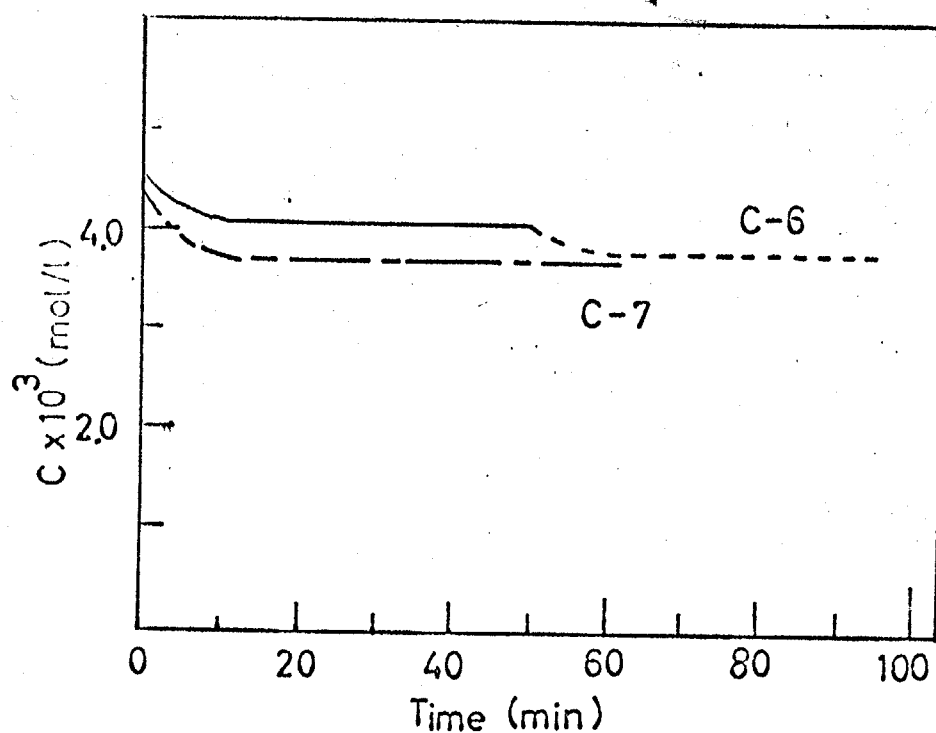


Fig 5.6 The concentration of polystyryl anion as a function of the reaction time: C-6(—,----) and C-7(·—·—·).

Table 5.3 Reaction conditions of coupling reactions of polystyryl anion with chloromethylated polystyrene, varying the reaction temperature (Solvent, THF)

No.	Polystyryl Anion ^a	Coupling Agent ^b	Reaction	Polystyryl Anion
	Concn. (mol/l)×10 ³	Concn. (mol/l)×10 ³	Temp., °C	in Final State ^c Concn.(mol/l)×10 ³
C-6	4.550	4.302	-78~20	4.014 ~ 3.852
C-7	4.531	4.086	20	3.805

^a $M_w = 1.48 \times 10^4$

^b $M_n = 3.92 \times 10^4$

^c By photometrical measurement.

このときのリビントラップの濃度変化を述べている。図で明らかなように、 -78°C で停止した後、徐々に温度上昇とともに再び進行していることもわかる。導入してから平均の枝数も10.6である約100分後には13.8に増加している (Table 5.4 の分析測定結果より)。一方、C-7は最初ある 20°C で反応した後である。反応は約20分以後も徐々に進んでいくと述べており、ある段階で停止する現象はみられなかった。

Table 5.4 Summary of graft copolymer(PSF₁)

No.	PSF ₁ Mn ^a $\times 10^{-5}$	Grafting points(number per backbone polymer molecule)	
		Photometrical measurement	Osmometry
C-1	2.36	10.2	9.6
C-2	1.46	6.5	5.2
C-3	1.11	3.1	3.5
C-4	3.76	7.5	7.0
C-5	4.47	5.9	5.3
C-6	2.23	10.6 ~ 13.8	12.4
C-7	2.35	15.1	13.2

^a Measured by osmometry in benzene at 37°C .

chloromethylated polystyrene: $M_n = 3.92 \times 10^4$ (C-1 ~ C-7),

polystyryl anion: $M_w = 2.05 \times 10^4$ (C-1 ~ C-3),

$M_w = 4.82 \times 10^4$ (C-4), $M_w = 7.69 \times 10^4$ (C-5),

$M_w = 1.48 \times 10^4$.

5.3.4. 多分岐スナフト共重合体の生成反応の考察

溶媒、リビング共リマーの分子量および反応温度を変えて得た結果を要約すると次のようになる。

1. いずれの反応においても、リビング共リマーがまだ存在しているのにも関わらず、反応進行の停止あるいは速度の遅滞が認められる。
2. 1で述べた反応停止の時点では、溶媒共リマーに対して食となりかつア=オンの反応性も低下させるようになるにつれて導入される枝数は少なくなる。
3. リビング共リマーの重合度を小さくするにつれて導入される枝数は低下する。
4. 反応系の温度が高くなると、ある程度導入枝数は増大し、かつ非等価に置いたとしても反応は長時間にわたって進行するようになる。

このような結果が認められる原因として次のことを考えられる。

1. については反応性の低下の他に共リマーの分子形態が反応に何等かの影響を与えている。
2. については分子量の増大に伴う分子間排除効果、つまりリビング共リマーとスナフト共リマー間の空間距離が十分に配置できず官能基同士の衝突が起りにくくなるため、反応が停止する原因に反応に何等かの障害が生じ、この反応が小さくなると障害も小さくなり枝の導入も低下する。
4. については、3.で述べた分子間排除効果の影響の減少とともに、2.と関連して分子がよりかたまり状となる、あるいは鎖の運動が激しくなると枝が導入されやすくなるなどを考えられる。

分子間排除効果はすでに第3章で1次枝が導入される際の主な

影響であるうと推測した。この章において述べた現象を説明するのには不十分である。つまり2.の諸君で溶媒を食にすればポリマー分子間の重なり合いはより頻りに高くなるはずである。又つまり、全体的に見られる1.の現象は単に反応性の低下や鎖の運動の低下、あるいは分子間の統計的分布のみによる原因あるとは考えられない。もしこれら及び反応に何等かの影響を及ぼすとしても、単に時間的なステールの大小として述べられるのみで反応基が多数存在しているのにも及ばぬはず、ある時点からほぼ完全に近い反応進行の停止が起こるとはとうてい考えられない。また反応1つだけの箇所を完全に捕らさぬとしても、まだ反応基は存在するわけで、以後の反応速度がゼロになるとは考えられない。それゆえ、本章で述べた反応進行の停止の主原因は、2.3.に見られる“反応が存在すること”自体であると考えられるべきであろう。2.3.4.に見られる導入反応の差は必ずしも導入された反応の形態、大きさの差によって引き起される反応基同士の近接の妨害の差である。

この章で得られた“導入された反応による反応の妨害”を反応効果と名づけた。

第5.4 おひめ

本章では多岐岐グラフ共重合体の生成過程に於ける、溶媒、枝商分子重合度、及び重合度の効果を検討する。

その結果次のことがわかった。

1. 全ての重合度において、本重合のリビング末端が存在するのかわかったが、重合の進行停止あるいは遅延が認められた。
2. 1で述べた時点では、溶媒が末端に対して食ひなりスミアニンの性質を低下させるようになるにつれ、挿入される枝数は減少する。
3. 枝商分子の重合度の増加とともに、挿入される枝数は減少する。
4. 重合度の増加とともに、ある程度挿入枝数は増え、かつ非端に属するものも重合は長時間にわたって進行する。

これらの結果の原因を次のように推定した。

グラフ1枝共重合分子内の官能基をわかれ、次のグラフ重合を妨害する。この"挿入される枝による重合の妨害"を遮断効果と呼ぶ。この考えは、1で述べた平均的なもの、すなわち各重合段階では、どのように変化してゆくものか、次章で検討する。

参考文献

- 1) T. Fujimoto, N. Ozaki, and H. Nagasawa, J. Polym. Sci., A3, 2259 (1965)
- 2) R. Asami, H. Levy, and H. Szwarc, J. Chem. Soc., 361 (1962)

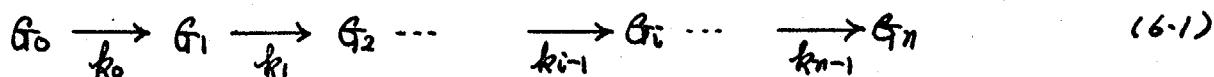
第6章 グラフト共重合体の生成速度

§6.1 緒言

オラ章で既述したように用いたリビント及びアークの濃度を定めてより、時間的に観察した結果より、グラフト1分子に於ける次のカップリング反応に於ける協同効果があるという結論を得た。この協同効果による幹高分子官能基の遮蔽と名付けた。このような遮蔽の効果が存在する場合、一本の幹高分子について前グラフト段階の反応セグメント濃度が幹高分子官能基周辺で増加するもの、次の段階での枝着入反応の速度は低下するものと予想される。

さてカップリング反応に於けるグラフト共重合体の生成速度は、完全体で考えれば、逐次、競争反応であるが、一本の幹高分子に注目すれば逐次反応で反応は増加する。

本章では反応系全体の速度定数 k_{obs} をいろいろの条件下で測定し、この値より一本の幹高分子に着目した次の逐次反応 (6.1) の速度定数 $k_0, k_1, k_2, \dots$ を求め、この値より得られる結論とオラ章までの結論と比較し、遮蔽という概念を非常に妥当なものであると検討することを目的とする。



ここで G_i は i 分岐グラフト共重合体、また k_i は $(i+1)$ 分岐体へ生成する i 次の反応速度定数と定義する。

幹高分子として (I) PHHA, (II) PHA- α -ナリステレン) フロック共重合体, (III) クロルメチル化ポリステレン を選ばれる。またナリステレン = オン (St $\sim$ $\odot$ $\Pi^{\odot}$) とのカップリング反応を混合溶媒 (THF-メチルシクロヘキサン, または THF- α -ナリステレン), THF 中。

低温で行なつた。系(I)では、リビンス騰変率を直接測定し、その測定した。オキザンでAB型ブロック共重合体とリビンス騰変率の反応で2成分のブロック共重合体を合成し、2成分の反応の位置を推定した。そのときの反応速度定数などの経路の大きさのもの、オキザンに反応するオキザン、その値と比較する意味でAB型ブロック共重合体と $\text{St-M}^{\oplus}\text{K}^{\oplus}$ の反応も取り扱った。系(II)では側鎖官能基とクロルメチル基に反応し、1分子も同程度の反応率を選び、クロルメチル化ポリスチレン、トリフェニルメチルプロパイド — $\text{St-M}^{\oplus}\text{Li}^{\oplus}$ の競争反応により、全体的にトリフェニルメチルラジカルの生成量を測定する方法をとった。反応系(I)、系(II)の実験を行なったのは、異なる官能基間の反応でも同じ現象が現れるかどうか検討するためである。各生成段階の反応速度定数に与える溶媒、反応温度の影響を系(I)および系(II)で比較し、観察した。反応の生成物の確認はGPC、濁度測定などによった。

§ 6.2 実験

6.2.1 PHHA および (PHHA- α -メチルステレン) スロック共重合体と σ - μ - κ のカップリング反応。

6.2.1.1 試料の調製

PHHA は開始剤としてトリフェニルメチル-Na を用い、 -78°C で PHHA のリビング重合により合成した。分子量は粘度法で算出した。また (PHHA- α -メチルステレン) スロック共重合体はオ2章で記述した方法によった。分子量は浸透圧法で測定した。

[6.2.1.2] 装置概要

Fig 6.1 に装置概要を示した。基本部分にはオ5章で述べたものと同じである。

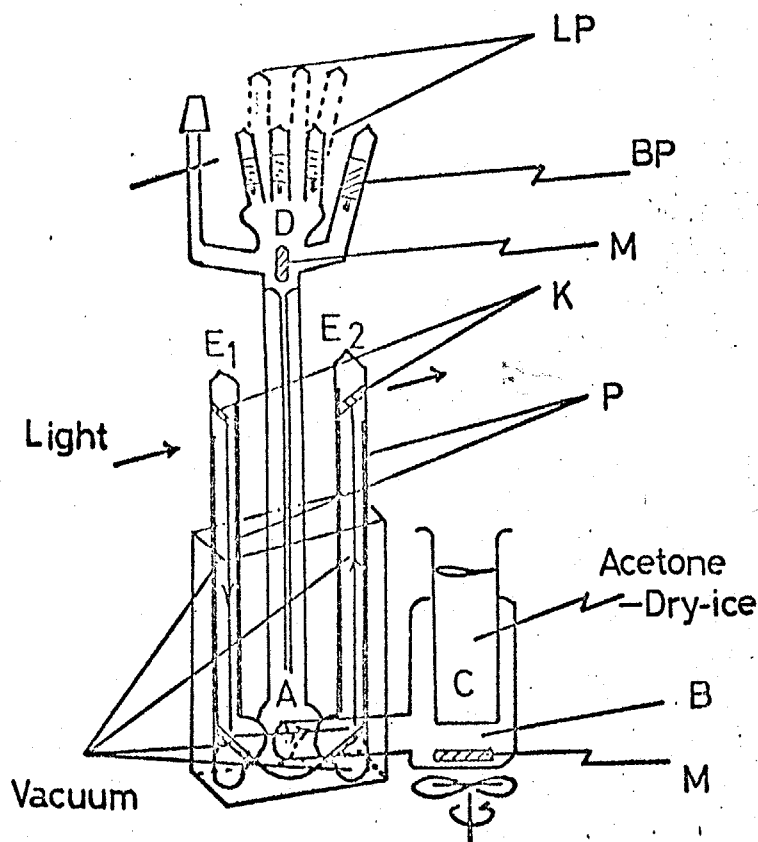


Fig 6.1 Apparatus to measure the concentration of living ends at -78°C : M, magnet coated with glass; K, mirror; P, bronze tube plated with chromium; LP, solution of polystyryl anion; BP, solution of backbone polymer; $\longrightarrow$, passing course of the light.

改造) である。反応槽 (A) にも横にバイパスを付け、B部で
攪拌あることを示す。D部には熱高分子溶液と多数の $\text{Sam}^{\oplus}\text{K}^{\oplus}$
溶液のアンフルを付与である。Aの反応槽は絶熱ポリスチロールで内
装) があり塩化ビニル製の箱であり、低温に保つことも可能である。
一方、バイパスのB部上のC管中もドライアイス-アセトンで冷却し、
反応溶液を低温に保つことを示すよう留意してある。

6.2.1.2. 測定方法

オラ章では $\text{Sam}^{\oplus}\text{K}^{\oplus}$ の吸収最大: 346 nm で測定) である $\text{Sam}^{\oplus}\text{K}^{\oplus}$
濃度の広い領域まで測定できるように分光係数 (ϵ) の小さい 400 nm
で測定) である。 400 nm においては $\log \epsilon = 3.30$ であるので、オ
ラ章と同じ方法により反応を追跡し透過度の測定値をリニアスケール
の濃度に変換することが可能である。実験例の一例を次に示す
(Fig 6.2)。

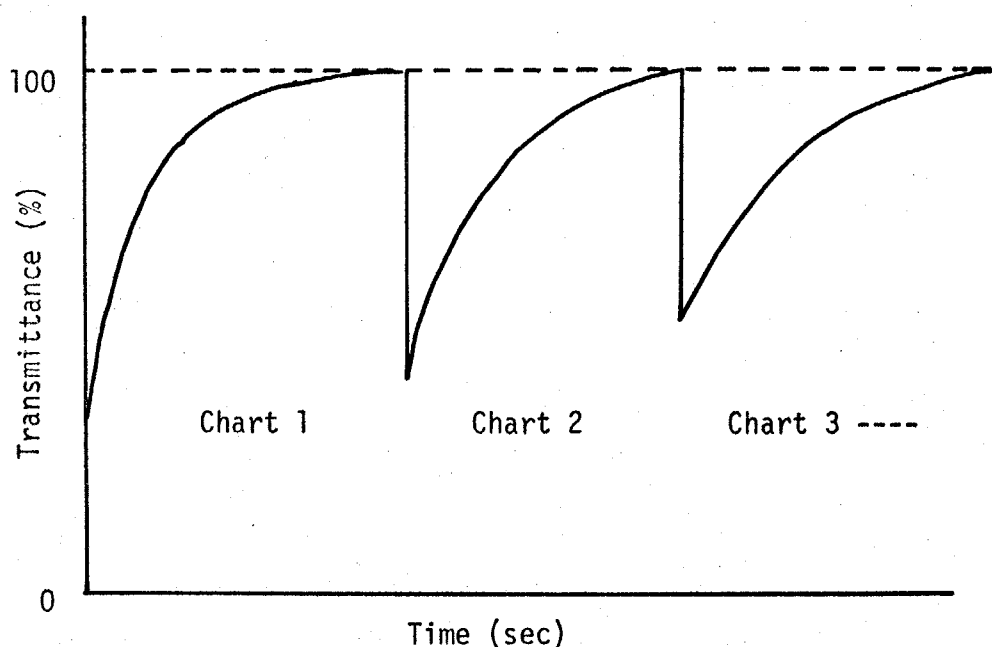


Fig 6.2 Schematic changes of the transmittance of polystyryl anion as a function of the reaction time.

6.2.1.3 反応条件

反応は室温 (-70°C) で混合溶媒 (トリフーメチルシクロヘキサン),
トリド中で行なう。

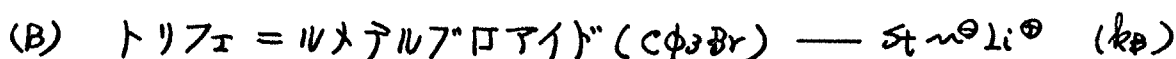
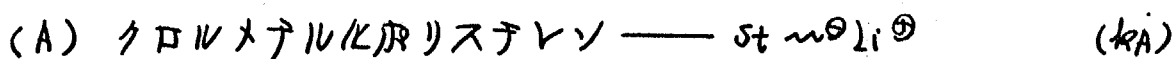
6.2.1.4 生成物のキャラクタリゼーション

フラット生成物の確認は PC にやる。その測定条件は 2.2.4
と同じである。

6.2.2 クロルメチル化ポリスチレンと $\text{St}^{\ominus}\text{Li}^{\oplus}$ のカップリング反応

6.2.2.1 概説

競争反応を次のように記述する。

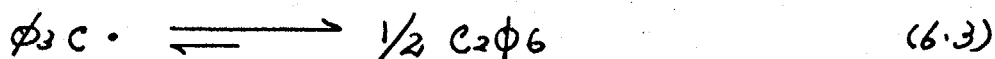


ここで k_A , k_B はそれぞれの反応 (A), (B) の速度定数を表わす。

$\text{St}^{\ominus}\text{Li}^{\oplus}$ は CPhBr と次の反応を行なってトリフェニルメチルラジカル
($\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\cdot$) を生じることが知られている。



この反応で生じた $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\cdot$ は室温, トリド中でヘキサフェニルエタン
($\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$) と次のような平衡状態にある。



$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\cdot$ は波長 $< 514 \text{ nm}$ の吸収域下において、この濃度を測定可能
な系 (B) で測定する $\text{St}^{\ominus}\text{Li}^{\oplus}$ 量に等しくなると仮定する。そ
の結果、 $(k_A)_{\text{obs}}/k_B$ の形で反応を評価することが出来る (3.6.3
で後記する)。ここで k_A の絶対値を求めるためには、単独に k_B を
測定する必要がある。 k_B は必ずしも正しい値をもちと考えられるので

リビングポリマーとの反応速度定数の比較的小さいものとして、イソ酪酸メタルを添じ、この速度定数 (k_E) を求め次にこの反応系に $C\phi_3Br$ を加える三成分系で競争反応を行ない両者の k_B を算出した。

6.2.2.2 試料の調製

クロルメチル化ポリスチレンは、オウ章で記述した方法で合成した。クロルメチル化前のポリスチレンは $n-BuLi$ を開始剤として、通常のリビング重合法により合成した。Table 6.1 にその特性を示した。

$St \cdot Li^+ Li^-$ は $n-BuLi$ の末梢を少量の α -ナテルスチレンで処理し、これを開始剤としてリビング重合法で合成した。末梢濃度は Volhard 法で、分子量は粘度測定より算出した。

Table 6.1 Characterization of chloromethylated polystyrene

	PS-1	PS-2	PS-3	PS-4
Degree of Polymerization ^a	154	154	319	526
Degree of Chloromethylation(%) ^b	25.0	46.8	20.7	18.5

^a Calculated by viscometric measurements of polystyrene before chloromethylation.

^b Calculated by Volhard's method.

6.2.2.3 反応装置および測定方法

Fig 6.3 に反応装置を示した。ものを高真空下で切り離す。最初 $C\phi_3Br$ 溶液とクロルメチル化ポリスチレン溶液を反応槽 A に注ぐ。次にモルセル部を除く装置全体をメタノール-ドライアイス中に

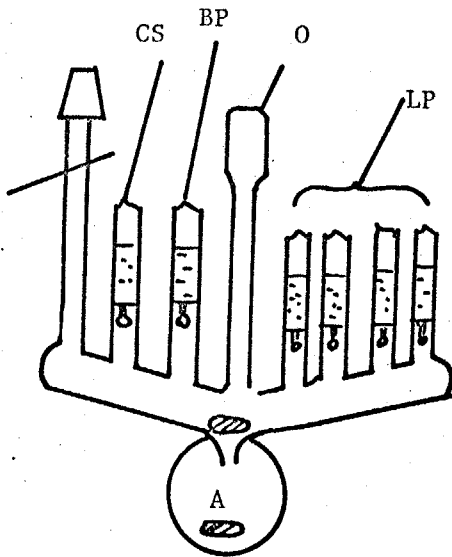


Fig 6.3 Reaction apparatus: LP, solution of polystyryl anion; BP, solution of chloromethylated polystyrene; CS, solution of C_6H_5Br ; O, quartz cell.

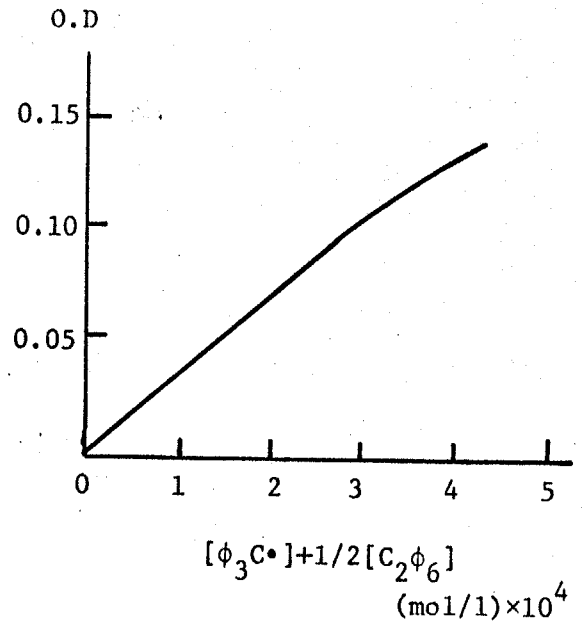


Fig 6.4 Relationship between optical density and concentration of triphenylmethyl radical.

入れ、全容を $-78^{\circ}C$ に保ち、その時点でトリフェニルメチルラジカル溶液の1つをA部に注ぐ。その後、反応溶液を常温し、全容 $\phi_3C\cdot$ の光密度測定を行なう。これと同じ操作をくり返し、残りトリフェニルメチルラジカル溶液を順次添加し、そのつど光密度測定を行ない光密度変化(O.D.)を求めらる。

(6.3) 式(6.1)式(6.2)の濃度とO.D.の関係があるため測定し得る(図6.4)。次にトリフェニルメチルラジカルとイソ酪酸メチルの反応速度をFig 6.5に示す。全容を真空下で封じ、イソ酪酸メチルを反応槽Aに注ぎ、全容を $-78^{\circ}C$ に保つ。次にトリフェニルメチルラジカル溶液を同時に注入撹拌し、一定時間後、 $n-BuBr$ で反応を停止する。残存トリフェニルメチル量をTolhard法で求める。=次に反応速度を決定し反応トリフェニルメチル量を x (mole)とすれば、 k_F は次の式で求めることができる。

$$k_F = \frac{1}{t(E_0 - I_0)} \ln \frac{I_0(E_0 - x)}{E_0(I_0 - x)} \quad (6.4)$$

ここで E_0 , イソ酪酸メチル
初濃度 (mol/l); M_0 , リビント
ホリマー初濃度 (mol/l)

6.2.2.4 反応条件

低温 (-78°C) で混合溶媒中
成 (THF- n -ヘキサン) 比
および反応条件の組合せを変
化させ、各生成段階の速度定
数を測定、算出した。

6.2.2.5 生成物のキャラクタリゼーション

良溶媒としてメチルエチルケトン、非溶媒としてイソプロピルアルコ
ールを用いて、生成物の溶解度測定を行った。固有粘度 (トルエン中 30°C)
を測定した。

§ 6.3 結果の解析

Fig 6.2 の速度変化と時間の関係を図示する。これをリビント濃度の経時変
化に換算する (Fig 6.7)。平衡濃度および $50 \sim 100^\circ\text{C}$ の初濃度は
既知であり、時間 t における二次反応速度定数 $k_{obs}(t)$ 、およびク
ラフトした平均の反応数は計算することになる。 $k_{obs}(t)$ は次式で表
される。

$$k_{obs}(t) = \frac{\sum_{j=0}^{\infty} k_j(t) \cdot [G_j]}{[G_0]} \quad (6.5)$$

ここで

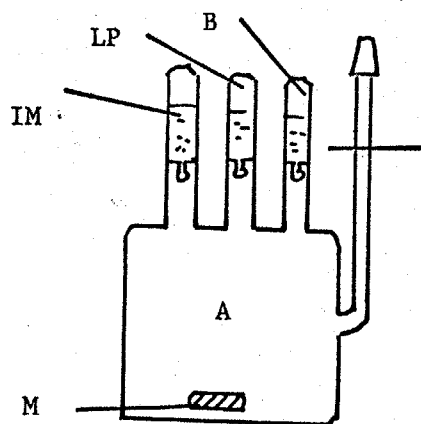


Fig 6.5 Apparatus to measure k_E :

IM, methyl isobutyrate solution

LP, living polymer solution

B, n -BuBr

M, magnet coated with glass.

$k_j(t)$, $(j+1)$ 分岐トラフに到達段階の時間 t における懸架定数

$[G_0]_0$, 懸架分子初濃度 (mol/l)

$f_j(t)$, $[G_j]/[G_0]$: 時間 t における j 分岐トラフのモル分率

[1] k_0 の算出.

反応系に存在していない加リアーと 1 分岐トラフに 1 分子存在しない条件下, つまり $t=0$ 近傍での $k_{obs}(t)$ 値から, 1 分岐トラフに到達するまでの反応速度定数 k_0 と考えてよい. (Fig 6.8 に $k_{obs}(t)$ vs average branches number: 0 で示す)

[2] $k_1, k_2, \dots, k_n$ の算出.

$k_{obs}(t)$ と導入された平均の枝数 (Fig 6.8 参照) の関係において, 比較的小さな範囲で数値を分割し (6.6) を用いて各枝数の値を求める。 $k_1(t)$ を算出する。

$$k_{obs}(t) = k_0 f_0(t) + k_1(t) f_1(t) \quad (6.6)$$

$$f_0(t) = \frac{[G_0]}{[G_0]_0}, \quad f_1(t) = \frac{[G_1]}{[G_0]_0} \Rightarrow f_0(t) + f_1(t) = 1 \quad (6.7)$$

(6.7) から $f_0(t), f_1(t)$ は求まり, かつ [1] で求められているので,

(6.6) から $k_1(t)$ は計算することが可能である。 $k_1(t)$ と導入された平均の枝数の関係は Fig 6.8 の Δ 印 で示す。 $t=0$ 付近であれば k_1 を読みとることが出来る。 ここで (6.6) をみればわかるように, 3 分岐トラフ以上は系に全く存在していないという仮定がある。

もし仮に 3 分岐トラフ以上も存在しているならば, $k_1(t)$ vs average number of branches の関係は直線 (flat な傾きをもつ) になるないので, k_2 以下を算出する必要がある。以下同様に取扱い k_n を計算することが出来る。

次に同時的劣等測定を1反応系(II)によって説明する。

Fig 6.6 に基づいて k_A/k_B

の算出法を説明する。

ΔC_L はリビングポリスチレンの全量とある。劣等測定でえられる O.D. をおけるリビング量 ΔC_B は反応(B)で失われるリビング量である。 ΔC_L は反応であるから、反応(A)で失われるリビング量 ΔC_A はおける。反応(A), (B)は等反応であるとおれば

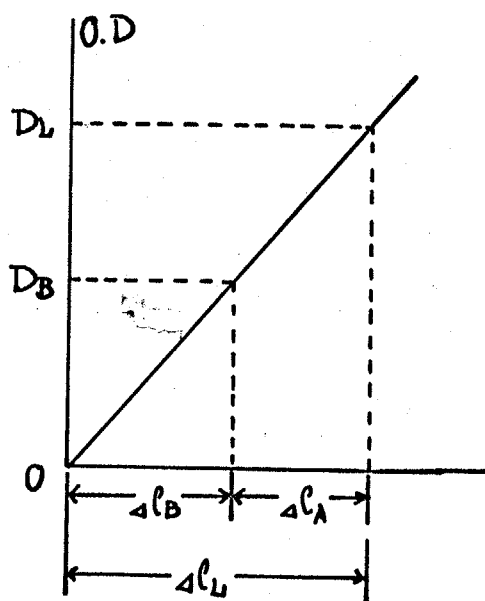


Fig 6.6 Estimation of reacted concentration of polystyryl anion in system (A) and (B).

$$\ln \frac{\Delta C_A}{C_{A0}} = \frac{k_A}{k_B} \ln \frac{\Delta C_B}{C_{B0}} \quad (6.8)$$

ここで C_{A0} , クロロメチル化ポリスチレンの初濃度 (mol/l)

C_{B0} , $C\phi_2Br$ 初濃度 (mol/l)

常に $\Delta C_A/C_{A0}$, $\Delta C_B/C_{B0} \ll 1$ のとき (6.8) 式は近似的に次のようになる。

$$\frac{\Delta C_A}{C_{A0}} = \frac{k_A}{k_B} \cdot \frac{\Delta C_B}{C_{B0}} \quad (6.9)$$

これを代入すれば平均の枝数は、単位劣等当りの骨格高分子の数を C_p (mol/l) とおれば、

$$\text{Average Number of Branches} = \sum_{i=1}^{\infty} (\Delta C_i / C_p) \quad (6.10)$$

(6.9) および (6.10) 式の両辺を $(k_A)_{obs}/k_B$ と代入すれば平均の

校数も算出されるので、本節で最初に述べた取り扱いとあるが、各生成段階の反応定数を算出することである。

§ 6.4. 結果とその考察.

6.4.1. PMMA と Sty⁻ のカップリング反応.

下表中、 -78°C でのカップリング反応: Run 1 の反応条件を Table 6.2 に示す。Run 1 においてモリテン定数及びモリテン濃度の経時変化を Fig. 6.7 に示す。このモリテン濃度変化曲線の接線の傾きより $k_{obs}(t)$ と推定したモリテン濃度の関係を示す (Table 6.3)。

Table 6.2 Reaction conditions for the coupling reactions of polystyryl anion with PMMA (Solvent, THF - methylcyclohexane or THF; Reaction temp., -78°C)

Run	PMMA ^a	Polystyryl Anion		MCH ^c
	$[G_0]_0 (\text{mol/l})$	Concn. $(\text{mol/l}) \times 10^4$	$M_w \times 10^{-4}$ ^b	% (volume)
1	8.303×10^{-2}	1.230	5.3	0
2	1.934×10^{-1}	1.853	2.0	10.3

^a M_w , 5.8×10^4 (by the viscometric measurement)

^b By the viscometric measurement: $M_w = 1.7 \times 10^5 [\eta]^{1.35}$
in toluene at 30°C .

^c MCH, methylcyclohexane.

Table 6.3 Relationship between $k_{\text{obs}}(t)$ and the average number of branches: Run 1.

Average number of branches (number per backbone polymer molecule)					
	0.094	0.234	0.487	0.769	0.939
$k_{\text{obs}}(t) (1.\text{mol}^{-1}.\text{sec}^{-1}) \times 10$	6.60	6.39	5.71	4.81	3.90

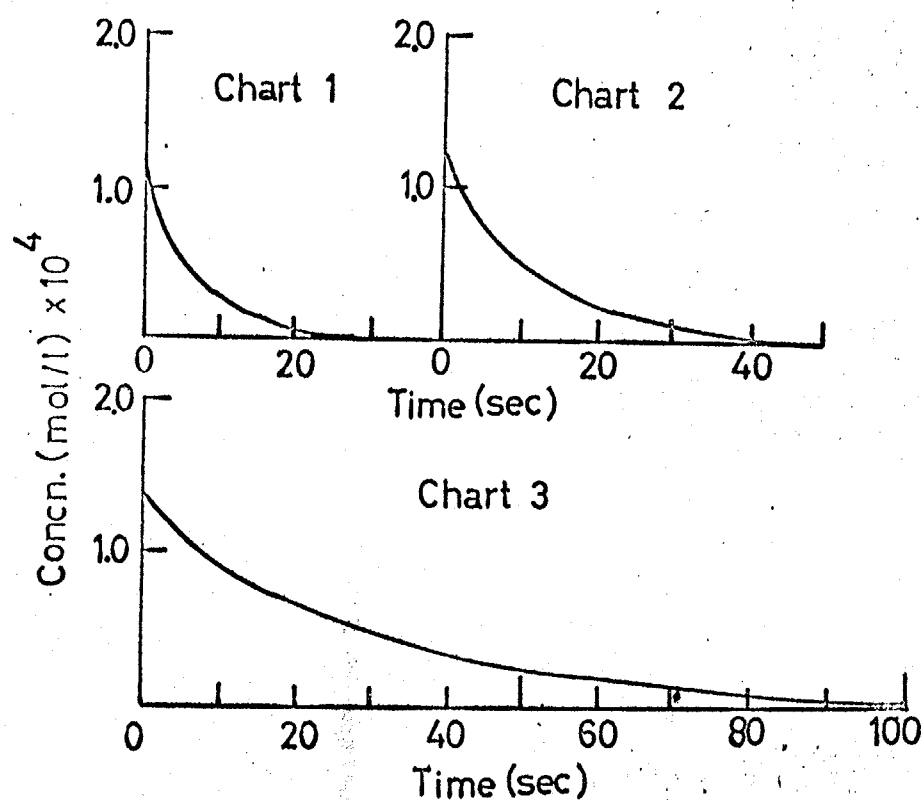


Fig 6.7 Changes of the concentration of polystyryl anion as a function of the reaction time: Run 1.

Fig 6.8 にこの関係を Δ 形でプロットした。Branches $\rightarrow 0$ ($\Delta = 0$ に相当する) に外挿して $k_0 = 6.62 \times 10^{-1} \text{ (l.mol}^{-1} \text{ sec}^{-1})$ を得る。次に (6.6) 式を用いて $k_1(t)$ と $k_2(t)$ を計算し、その値の関係を求めた。(Table 6.4 (a))。この関係を Fig 6.8 に Δ 形でプロットした。先と同様に Branches $\rightarrow 0$ に外挿して $k_1 = 6.43 \times 10^{-1} \text{ (l.mol}^{-1} \text{ sec}^{-1})$ を得る。同様に $k_2 = 5.98 \times 10^{-1} \text{ (l.mol}^{-1} \text{ sec}^{-1})$ を得た (Table 6.4 (b) および Fig 6.8 を参照)。外挿時において値はほぼ flat になり、 k_2 以下はほぼ視えておいて考えられる。 k_0 以下で k_1 はあまり小さくなっていないが、 k_2 の値は丁度溶解媒中の反応でもなり小さくなっている。反応溶解媒がポリマーに対して飽和になると、この値

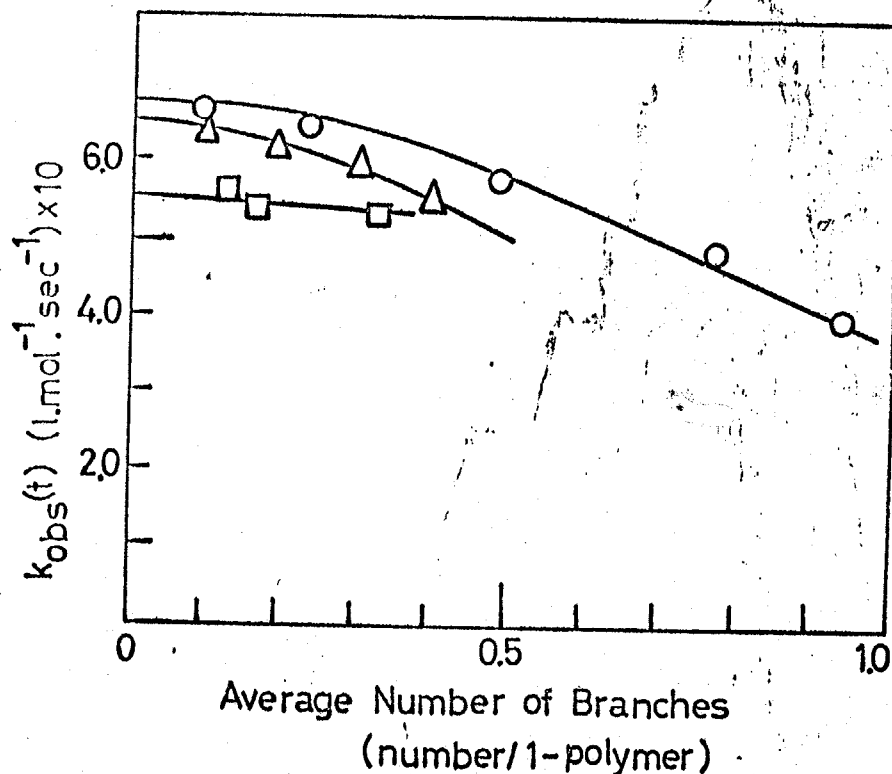


Fig 6.8 Relationships between $k_{\text{obs}}(t)$, $k_1(t)$ and $k_2(t)$, and the average number of branches (Run 1): O, $k_{\text{obs}}(t)$; Δ , $k_1(t)$; $\square$, $k_2(t)$.

Table 6.4 Relationship between $k_1(t)$ or $k_2(t)$ and the average number of branches: Run 1.

a)

Average number of branches (number per backbone polymer molecule)	0.1	0.2	0.3	0.4
$k_1(t) (1.\text{mol}^{-1}.\text{sec}^{-1}) \times 10$	6.42	6.22	5.86	5.42

b)

Average number of branches (number per backbone polymer molecule)	0.13	0.15	0.33
$k_2(t) (1.\text{mol}^{-1}.\text{sec}^{-1}) \times 10$	5.62	5.26	5.20

向々顯著に減少することから予想される。

PMMA と $\text{St} \sim \text{M}^\oplus \text{K}^\oplus$ のカッスリンク反応を混合溶媒系（トリフ—
メチルクロロエタン）, -78°C で反応させる（Run 2 ; Table 6.2
に反応条件を参照）。Run 1 と同様の解析方法により反応速度を
Fig 6.9 と Table 6.5 に示す。Run 1 のトリフ溶媒中の反応速度
とは大変異なっていることがわかる。同一分子量の PMMA を用い、
混合溶媒系を用いて $\text{St} \sim \text{M}^\oplus \text{K}^\oplus$ の分子量を小さくしても反応速度は、
Run 2 の k_0 は $9.2 \times 10^{-2} (l.\text{mol}^{-1}.\text{sec}^{-1})$ と Fig 6.8 の Run 1 の
 $k_0 (6.62 \times 10^{-1} l.\text{mol}^{-1}.\text{sec}^{-1})$ に比べてかなり小さい。また混合
溶媒系の反応では k_0 に比べて k_1 もトリフ中の反応よりその減少の
割合が大きくなり、 k_2 になると非常に小さい値をとることが注目される。

Table 6.5 Rate constant for coupling reactions:
Run 1 and Run 2.

Run	Rate Constant ($\text{l.mol}^{-1}.\text{sec}^{-1}$)		
	k_0	k_1	k_2
1 ^a	6.62×10^{-1}	6.43×10^{-1}	5.58×10^{-1}
2 ^b	9.2×10^{-2}	8.6×10^{-2}	5.2×10^{-2}

^a Reaction in THF.

^b Reaction in THF – methylcyclohexane(10.3 Vol. %) mixtures.

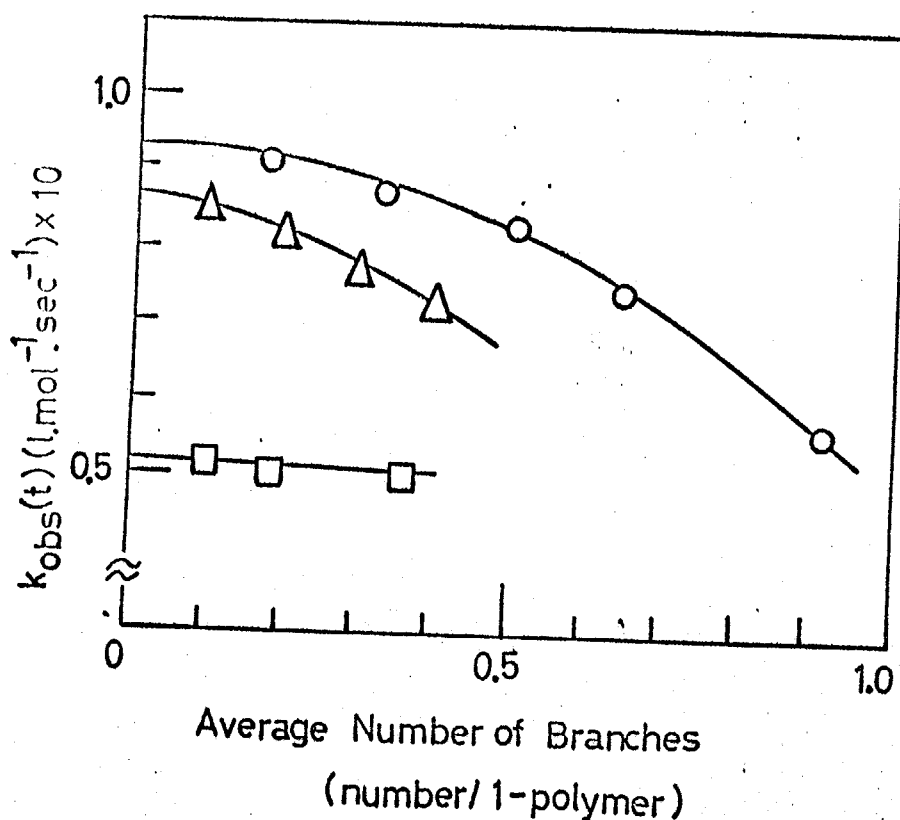


Fig 6.9 Relationships between $k_{\text{obs}}(t)$, $k_1(t)$ and $k_2(t)$, and the average number of branches(Run 2): O, $k_{\text{obs}}(t)$; Δ , $k_1(t)$; $\square$, $k_2(t)$.

k_0 に対する k_1 の低下の度合いは、反応 Run 1 の方が反応 Run 2 にくらべて小さい。一オ、オ2章の結果から、トルソ中の反応では、1) 分岐物生成段階のトラップ点の位置はランダムな分布に近づく傾向を示す。この事実から、トルソ単独溶媒中の反応 Run 1 の k_0 はトラップ点位置がランダムな分布をもつ1) 分岐物の生成反応速度定数であるため、 k_1 が k_0 にくらべて、それほど低下しないであろう。Run 2 のようにポリマーに対して反応溶媒が食われる反応では、トラップ位置は幹高が下の末端に近い部分が多いと考えられるから、 $k_0 = 9.2 \times 10^{-2}$ ($\text{l. mol}^{-1} \text{sec}^{-1}$) はほぼ1) 分岐物の生成反応にトラップするときの反応速度定数とみてよい。

生成したトラップ共重合体のGPC (Run 2について) を図 6.10 に示す。これからわかるように、生成物は反応に用いた PHHA より高粘度に溶けやすく、PHHA の分布幅より幾分か狭い分布である。粘度測定より求めた平均分子量は 5.0 である。GPC から、生成物は非常に多量にポリマーと残存ポリマーが混在するものではなく、反応がとつぐまになるヒトラップ体の均質であるといえる。

6.4.2 (PHHA- α -メチルステレン) ブロック共重合体と α -メチルステレンのカップリング反応

オ4章で (PHHA- α -メチルステレン) ブロック共重合体とポリ (α -メチルステレン) アニオンのカップリング反応を混合溶媒中、 -78°C で行ない、その生成した共重合体を合成し、その性質から2) 分岐物生成段階におけるトラップ点位置について推定した。そのときの反応速度定数は、どのくらいのものである。また PHHA とのカップリ

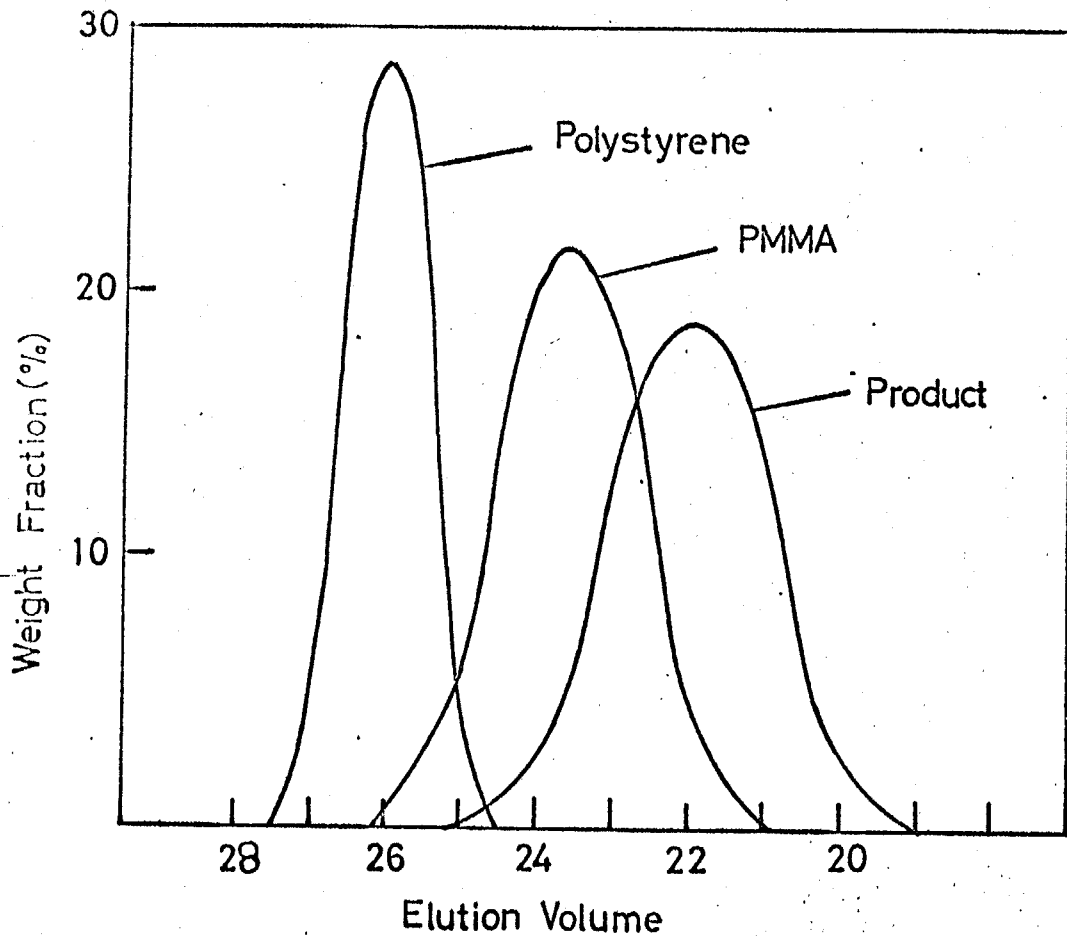


Fig 6.10 GPC profiles of polystyrene, PMMA, and graft copolymer(Run 2)

ンク及びその組成を、前記述した比較する意味でこの図をとりあげた。
 反応条件を Table 6.6 に示す。解析した結果を Fig 6.11 に、ま
 た各生成段階の速度定数を Table 6.7 に示す。ブロックポリマー
 の組成は PMMA 鎖長 = 4.70×10^4 、 α -メチルステレン鎖長 = 2.56
 $\times 10^4$ であるから、Table 6.2 に示す反応 Run 2, PMMA (M_w
 $= 5.8 \times 10^4$) と $St \sim K^+$ ($M_w = 2.0 \times 10^4$) のカップリング
 反応における 2 段階目の速度定数を算出して考えてよい。

Table 6.6 Reaction condition for the coupling reaction of polystyryl anion with (MMA - α -methylstyrene)block copolymer (Solvent, THF - methylcyclohexane; Reaction temp., -78°C).

Run	Backbone Polymer		Polystyryl Anion		MCH ^b
	$[G_0]_0$ (mol/l)	M_n ^a	Concn. (mol/l)	M_w	%(volume)
3	1.749×10^{-1}	7.26×10^4	1.880×10^{-4}	2.0×10^4	10.4

^a MMA length 4.70×10^4 ; α -methylstyrene length 2.56×10^4

^b MCH, methylcyclohexane

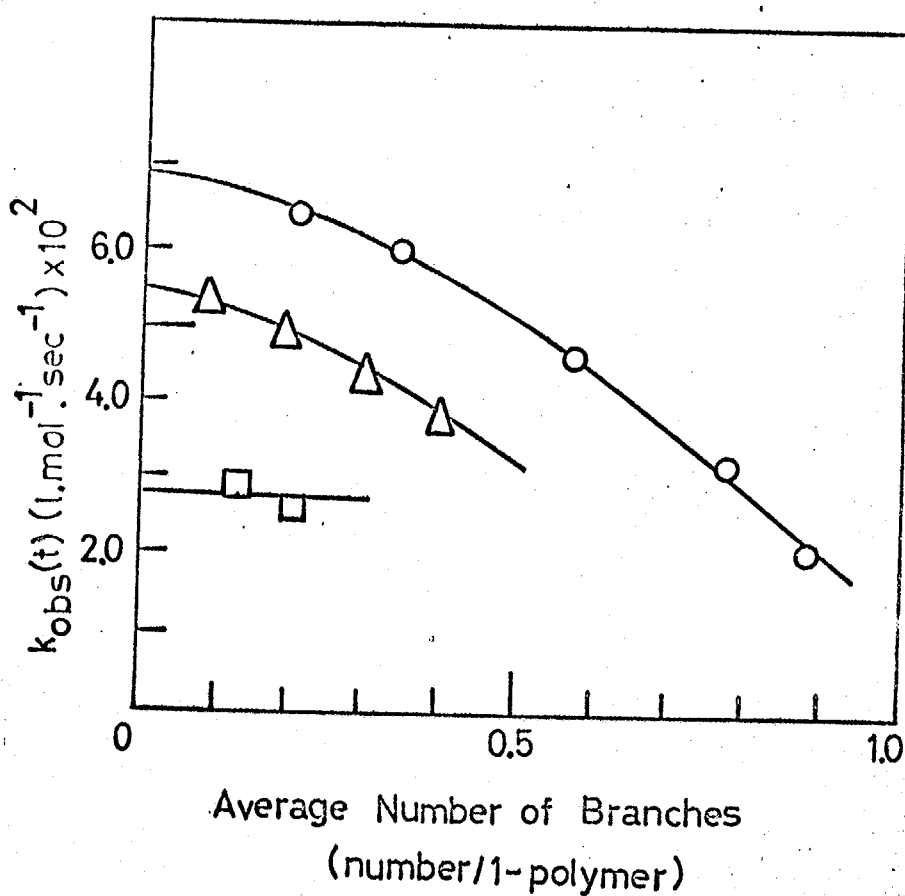


Fig 6.11 Relationships between $k_{obs}(t)$, $k_1(t)$ and $k_2(t)$, and the average number of branches (Run 3): $\bigcirc$, $k_{obs}(t)$; $\triangle$, $k_1(t)$; $\square$, $k_2(t)$.

Table 6.7 Rate constant of coupling reaction: Run 3.

Run	Rate Constant ($\text{l.mol}^{-1}.\text{sec}^{-1}$)		
	k_0	k_1	k_2
3	6.9×10^{-2}	5.5×10^{-2}	2.9×10^{-2}

Backbone polymer, $M_n = 7.26 \times 10^4$ (MMA part = 4.70×10^4 ; α -methylstyrene part = 2.56×10^4)

Solvent, THF - methylcyclohexane (10.4 Vol. %).

Table 6.5 において、Run 2 の k_1 ($8.6 \times 10^{-2} \text{ l.mol}^{-1}.\text{sec}^{-1}$) に対して、Run 3 でこれに対応すると考えられる k_0 が $6.9 \times 10^{-2} \text{ l.mol}^{-1}.\text{sec}^{-1}$ と算出された値が得られた。これは Run 3 で用いた AB 型ブロック共重合体の不活性鎖、(α -メチルステレン)鎖長が Run 2 で用いた $54 \sim 60$ のそれより長いため、Run 3 の方が不活性鎖周辺の官能基の遮蔽を受ける割合が増加するためと考えられる。また Run 3 において、 k_1 が k_0 に比べて (それほど低下) していないのは、2 分岐の位置が末端の官能基に近くなったため、Run 2 の 3 分岐の反応は 1 分岐の場合に比べて、幹の平均の長さが増えたため、3 分岐の末端から 3 分岐の反応、残存する官能基と等価確率で結合しやすくなるためと考えられる。Run 3 の結果から、筋に 4 分岐が生成段階から遮蔽の効果が著しいとみられる。また 5 分岐で筋にリンクする現象は本章の結果から、筋に初期段階の遮蔽の効果がために認められる現象といえる。

6.4.3 クロルメチル化ポリスチレンと $\text{St}^{\ominus}\text{Li}^{\oplus}$ のカップリング反応

Table 6.8 に $\text{St}^{\ominus}\text{Li}^{\oplus}$ の重合度を变化させ, -78°C で反応させたときの反応条件を Table 6.8 に示す。(Run 4 ~ Run 6) $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ と $\text{St}^{\ominus}\text{Li}^{\oplus}$ の反応から生じた $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}^{\bullet}$ の生成測定から, (6.9) および (6.10) を用いて解算方程式中に導入された平均の定数と $(k_A)_{\text{obs}}/k_B$ の関係を図 6.12 ~ Fig 6.14 に示す。これらの図において縦軸の単位は k_A カース (k_A)_{obs} / k_B である。○および△は Fig 6.3 で示した解算方法を用いて, それぞれ 2, 3 段階目の反応定数比と等しいものである。ここで得られた各生成段階の反応速度定数比 $(k_A)_0/k_B$, $(k_A)_1/k_B$, $(k_A)_2/k_B$ を Table 6.9 に一括して示す。

Table 6.8 Reaction conditions of coupling reactions of polystyryl anion with chloromethylated polystyrene, changing the molecular weight of polystyryl anion (Solvent, THF; Reaction temp., -78°C)

Run	Backbone Polymer ^a	Polystyryl Anion	
	Concn. (mol/l) $\times 10^3$	Concn. (mol/l) $\times 10^4$	Degree of Polymerization
4	8.11	1.5	98
5	6.92	1.5	152
6	8.47	1.5	340

^a Chloromethylated polystyrene: DP=154 (chloromethyl groups = 38/ 1-polymer molecule)

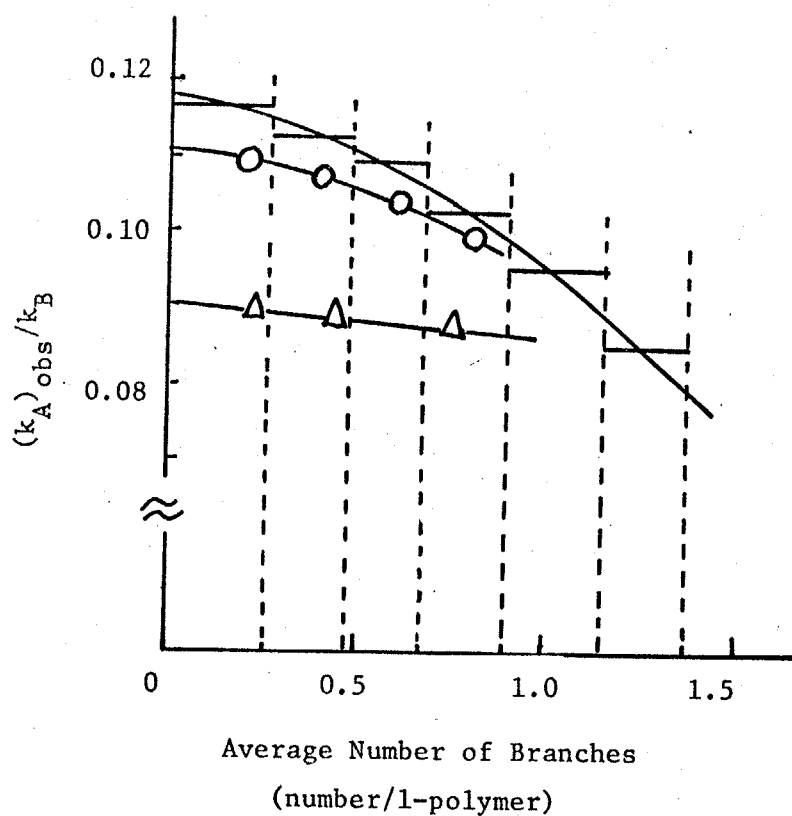


Fig 6.12 Relationship between $(k_A)_{\text{obs}}/k_B$ and average number of branches: Run 4.

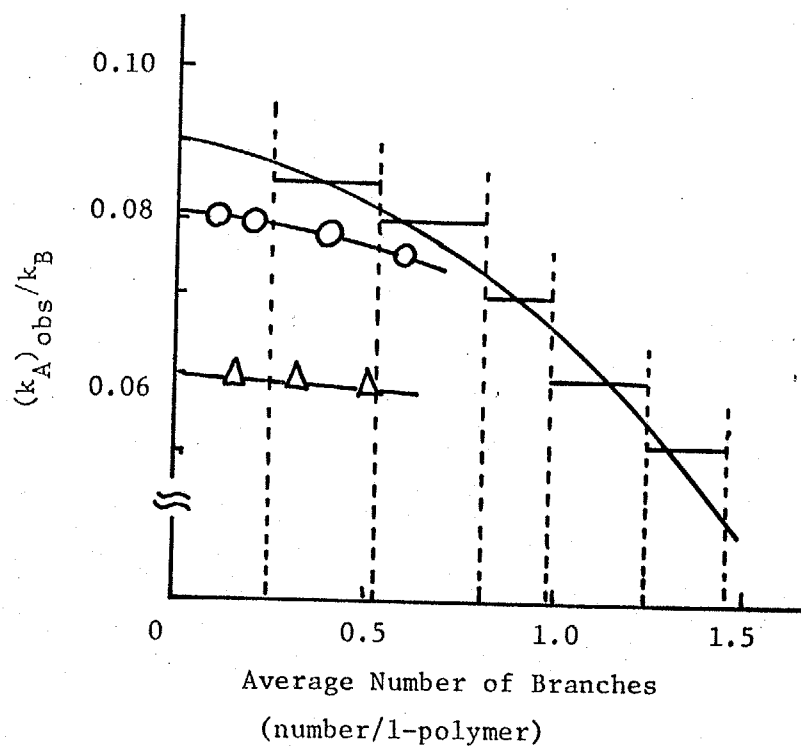


Fig 6.13 Relationship between $(k_A)_{\text{obs}}/k_B$ and average number of branches: Run 5.

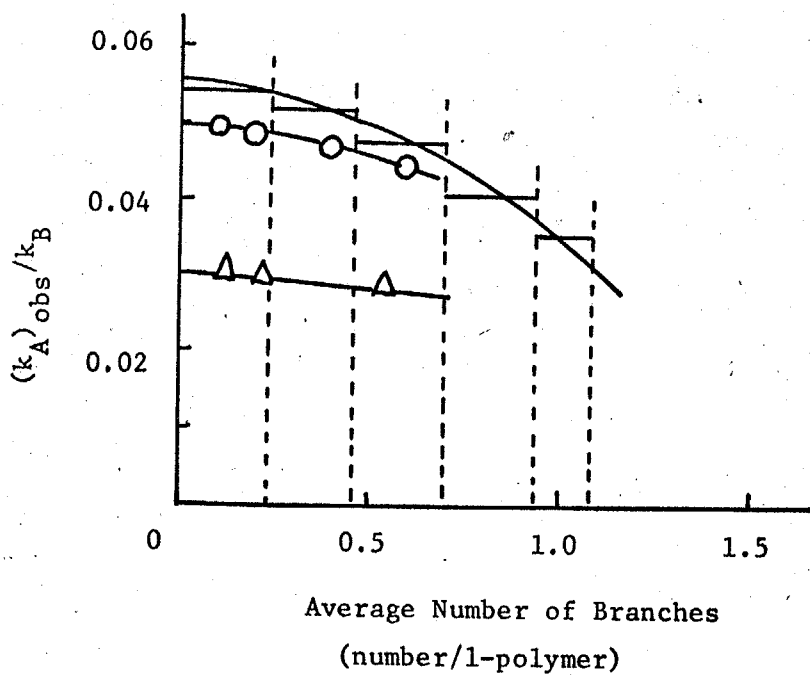


Fig 6.14 Relationship between $(k_A)_{\text{obs}}/k_B$ and average number of branches: Run 6.

Table 6.9 Ratio of rate constant of reaction A and B: $(k_A)_j/k_B$

Run	$(k_A)_0/k_B$	$(k_A)_1/k_B$	$(k_A)_2/k_B$
4	0.118	0.111	0.091
5	0.091	0.081	0.060
6	0.055	0.049	0.030

まず全般的な傾向をみると側鎖官能基がエステル基なる反応の際にクロルメチル基に及ぼすも、導入される平均の枝数の増加とともに、速度定数は減少している。すなわち Run 4 なる Run 6 と同じトリビントリアーの重合度を増加しているわけで、この重合度変化 $(k_A)_0/k_B$ に与える影響を Fig. 6.15 に示す。図で明らかのようにオリゴマーの速度定数は $(k_A)_0/k_B$ は

St⁻Li⁺ の重合度の増加とともに低下している。これはオリゴマーの1分子がラジカル生成反応で考察したように分子間の排除反応の初歩なトリビントリアー重合度の増加とともに増大していると考ええることで説明される。

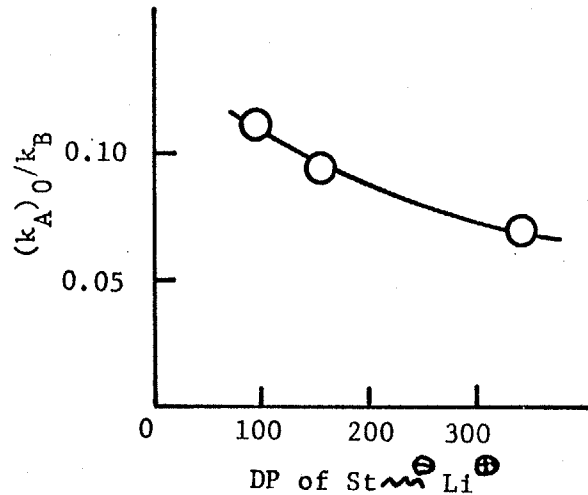


Fig 6.15 Relationship between $(k_A)_0/k_B$ and DP of St⁻Li⁺.

次に、オリゴマーおよびオリゴマーの反応速度定数に与える導入枝数分子の重合度の影響をみるため、オリゴマーの速度定数に対するオリゴマーおよびオリゴマーの並下の重合度を比較して (Table 6.9 を参照)。この結果を Fig. 6.16 に示す。 $(k_A)_0$ に対して $(k_A)_1$, $(k_A)_2$ の減少する重合度は枝数分子の重合度の増加とともに著しくなる傾向を示す。この原因として次のことを考えられる。先に考察した分子間の排除反応の初歩の他に、導入される枝数のためその重合度を増加するとそれだけ側鎖の官能基の懸架される重合度入さくなり、この初歩は段々支配的になるものと考えられる。

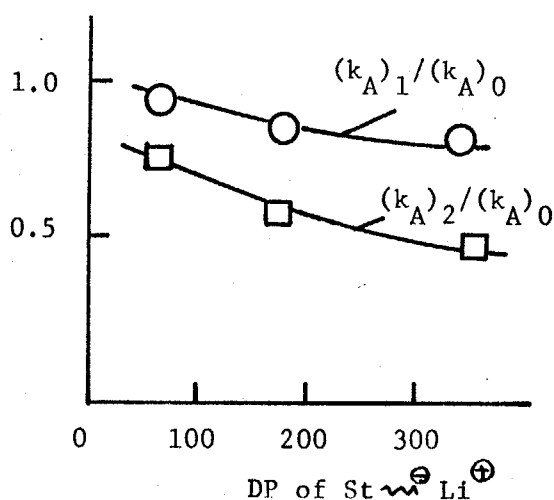


Fig 6.16 Relationship between $(k_A)_1/(k_A)_0$ and $(k_A)_2/(k_A)_0$, and DP of $\text{St}^{\ominus}\text{Li}^{\oplus}$.

次に混合溶媒系で同様の反応を行なった。その反応条件をTable 6.10に示す。Fig 6.17 および Fig 6.18 に $(k_A)_{\text{obs}}/k_B$ と挿入された平均の収率の図表および解析結果を示す。

Table 6.10 Reaction conditions of coupling reactions of polystyryl anion with chloromethylated polystyrene in mixed solvent (THF - n-hexane) (Reaction temp., -78°C)

Run	Backbone ^a	Polystyryl Anion ^b	n-hexane
	Concn. (mol/l) $\times 10^3$	Concn. (mol/l) $\times 10^4$	%(Volume)
7	6.59	1.5	15
8	7.57	1.5	32

^a Chloromethylated polystyrene: DP=154 (chloromethyl groups=38/1-polymer)

^b DP=152

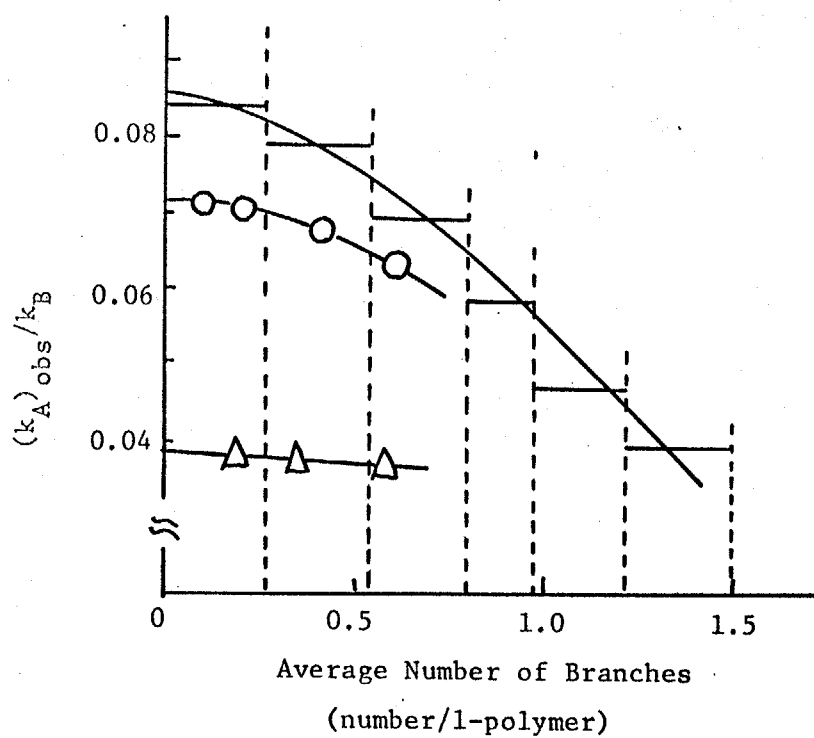


Fig 6.17 Relationship between $(k_A)_{\text{obs}}/k_B$ and average number of branches: Run 7.

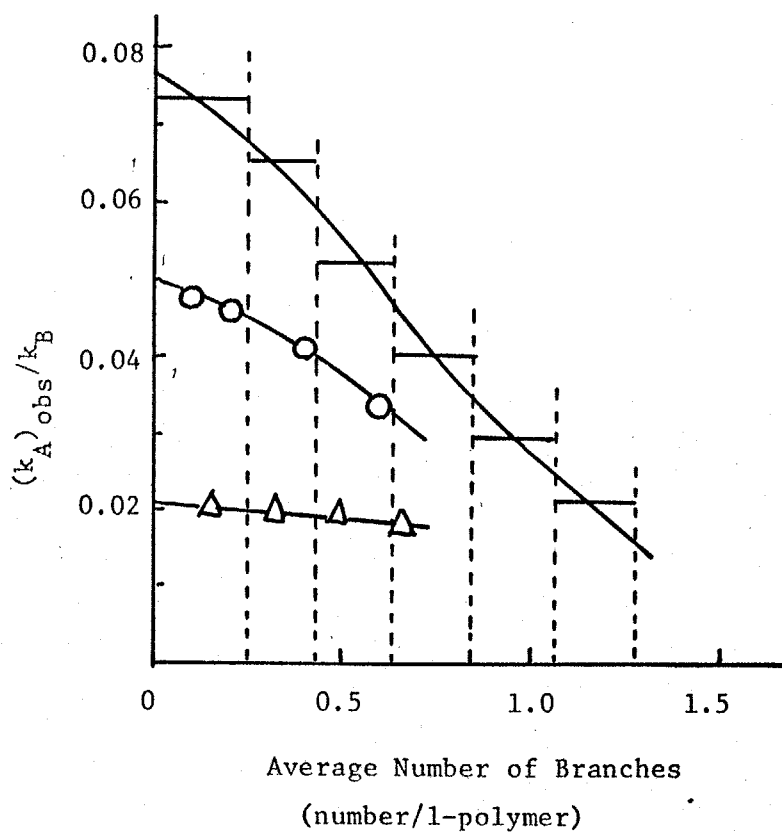


Fig 6.18 Relationship between $(k_A)_{\text{obs}}/k_B$ and average number of branches: Run 8.

ここで各生成段階の反応速度定数は Table 6.11 に示す。

Run 5 の反応は $n-1$ キサンが 0% (THF 単独溶媒) の場合であり、比較のため前記した Table 6.9 の結果とを用いる。

Table 6.11 でわかるように、第 2 段階、第 3 段階になるにつれて、反応速度定数の低下する場合は、溶媒 ($n-1$ キサン) 量が増加するほど著しくなっている。この結果は、6.4.) で幹高分子 DP 11A を用いた場合と同じ傾向であり、異なる官能基周の反応でも同じ現象が得られる。

Table 6.11 Ratio of rate constant of reaction A and B:

$(k_A)_j/k_B$ (Solvent, THF - n-hexane)

Run	$(k_A)_0/k_B$	$(k_A)_1/k_B$	$(k_A)_2/k_B$
5	0.091	0.081	0.060
7	0.086	0.072	0.039
8	0.077	0.048	0.020

n-hexane volume (%): Run 5 (0), Run 7 (15), Run 8 (32).

6.4.4. 生成物のキャラクタリゼーション

クロフト変量化合物の濃度測定を Fig. 6.19 に示す。クロルメチル化ポリステレンの粘度は $DP = 154$ (クロルメチル基 = 0.8/1 分子当り)、ポリビニルアルコールは $DP = 282$ であり、粘度測定より求めた平均の重合度は 0.2 である。Fig. 6.19 でわかるように、幹および枝高分子より低非溶媒分率のところに比較的高分子量の分布の狭いと考えられる生成物の濃度曲線を示す。また生成物の固有粘度は 0.338 dl/g で、枝の固有粘度 (0.265 dl/g) より増加している。

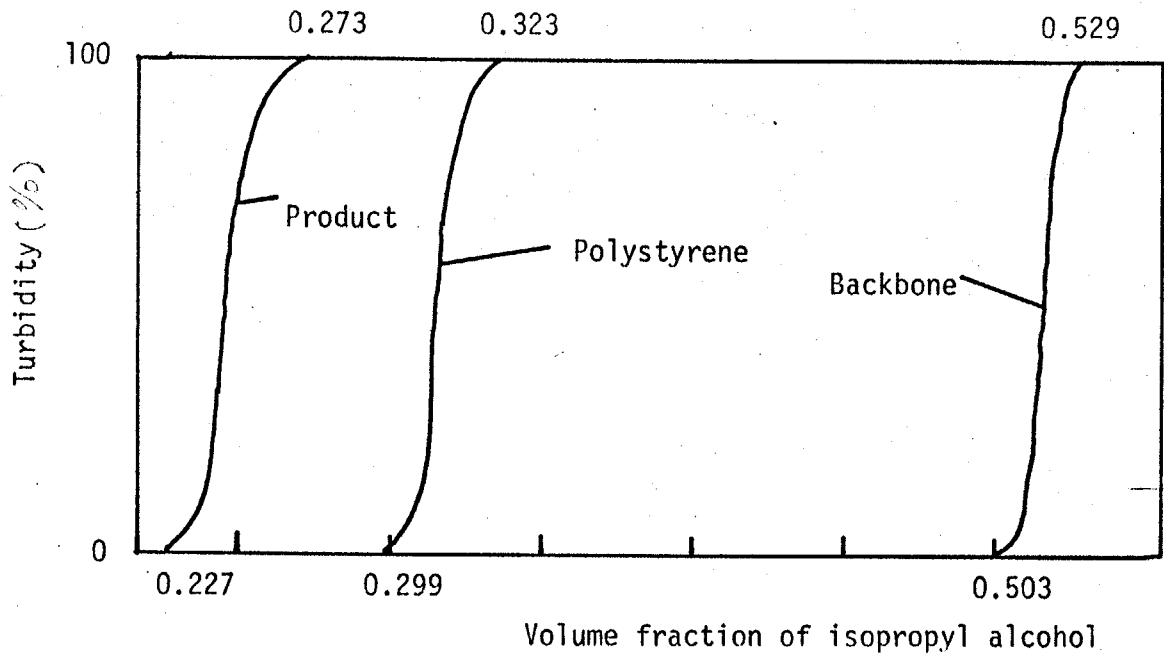


Fig 6.19 Turbidimetric titration in MEK – isopropyl alcohol system.

6.4.7 k_B の算出

イソ酪酸メテルと $\text{St} \sim \text{Li}^+$ の反応速度定数 (k_E) を測定した結果を Table 6.12 に示す。 $\text{St} \sim \text{Li}^+$ 濃度の高い条件下では速度定数が低下している。このため、 $\text{St} \sim \text{Li}^+$ の濃度域での平均という意味合いから $\bar{k}_E$ と表す。 k_E と表す。

リビングポリマー濃度が減少するとともに $\bar{k}_E$ が低下するのは、リビング末端のフリーイオンの割合が増大したためと考えられるので、クロマトグラフィーの生成反応の一連の実験では、ほぼ同様な $\text{St} \sim \text{Li}^+$ の濃度条件下で行なった。本節の条件下では k_E は約 $0.15 \text{ (l.mol}^{-1}\text{.sec}^{-1}\text{)}$ とする。 k_B/k_E 値は 230 であるので k_B は約 $35 \text{ (l.mol}^{-1}\text{.sec}^{-1}\text{)}$ 程度の値と推測される。 Table 6.9 の結果と考えると、クロルメチル化ポリスチレンと $\text{St} \sim \text{Li}^+$ の反応速度は約 $4 \sim 1 \text{ (l.mol}^{-1}\text{.sec}^{-1}\text{)}$ 程度と考えられ、PPMA の反応に比べてクロルメチル基の反応速度定数は約 10 倍速いこととなる。

Table 6.12 Reaction conditions and results of reactions of polystyryl anion with methyl isobutyrate (Solvent, THF; Reaction temp., -78°C)

No.	Polystyryl Anion ^a Concn. (mol/l) $\times 10^4$	Methyl isobutyrate Concn. (mol/l) $\times 10^4$	Reaction time(sec)	k_E ($l \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$)
E-1	6.21 ~ 2.70	110.5	511	0.151
E-2	8.31 ~ 5.76	82.3	256	0.143
E-3	11.6 ~ 7.92	122.1	373	0.128

^a DP = 98

§ 6.5 まとめ

本章ではクナフト共重合体の生成反応におけるその反応速度定数、 k_{obs} および生成過程の遷移反応速度定数を算出した。PMHAと $\text{St}^{\ominus} \text{K}^{\oplus}$ の反応では (PMHA, $M_w = 5.8 \times 10^4$; $\text{St}^{\ominus} \text{K}^{\oplus}$, $M_w = 5.3 \times 10^4$) 良溶媒 (THF), -78°C で $6 \times 10^{-1} l \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ 程度の値の速度定数をもちこたえられた。また混合溶媒系 (THF-メチルシクロヘキサン) ($\text{St}^{\ominus} \text{K}^{\oplus}$, $M_w = 2.0 \times 10^4$) では $(9.0 \sim 5.0) \times 10^{-2} l \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ と反応速度定数は低下した。各生成段階における反応速度定数の傾向は、反応溶媒がカリーヤーに対して食けらるにつれ、その反応分子の電荷密度が増加するにつれ、反応速度の低下は大きくなった。ブロック共重合体との反応で得られた結果とあわせて考えると、第1段階、4段階の攻撃入る反応速度定数は急激に低下することである。本章では反応の終期で反応

を考察した。反応は、反応の初期より遅れていることと
 なる。これはオキシドの反応、どちらか一方に誘入された反応自身の
 反応場を遅れさせることと示している。つまり誘入された反応の重合
 度を大きくし、かつ反応速度を食にほうに押し、反応メカニズムの
 反応場を遅れさせることと示していることと示される。

一オ、用いた側鎖の種類の違いと、クロロメチル基との反
 応はエステル基との反応にくく、10倍程度遅いことと示された。
 1と1なから、反応速度定数の値下という点では同じ結果を
 得られた。

文献

D. H. Richards, Chemical Comm. 322 (1968)

第7章 反応拡散を伴うクラフト共重合体の生成反応

§7-1 緒言

前章すでに述べた如く諸君ある、複セグメントによる幹官能基の遮蔽という概念がほぼ妥当なものであるとの結論を述べた。もしこの結論が正しいならば、カッフリントによるクラフト共重合体の合成の際には、多少の少なからぬ遮蔽という現象は認められるべきであり、この方では多分反応体の合成は困難であるといふ可能性に近いといふ結果を招きうる。

ここで、もし遮蔽という障壁をとり超えることと仮定すれば、この反応進行の停止という現象は消失するべきである。

North¹⁾ はラジカル重合の停止反応に於いてポリマーの拡散過程が反応の停止になる場合の理論的取り扱いを行っており、この仮定でポリマーが高濃度の場合、モノマー共存下ではポリマーは通常の拡散運動に加えてモノマーの付加重合による効果も加味され、拡散定数をモノマーの存在しない反応系にくらべて大きくするを考えた。この考えは液体論で取り扱われている拡散の簡単なモデル、つまり跳躍拡散と反応による活性点の跳躍と対応させるものであり、実際的にもこの対応はほぼ妥当なものと認められている（ラジカル重合において、=カチン停止の速度定数の方が主長速度定数よりもポリマー濃度によって大きく影響され鎖末端性の拡散は實際上ほとんど連鎖生長によって行なわれると考えられていること）。

この反応拡散という実験的立場を援えれば、ポリマー濃度の要請に高い反応系に対応すると思われる多分クラフト共重合体一本幹官能基間の反応の困難さは除去されるのではないかと考えられる。

本章のオの目的は反応拡散という手段を用いて本当に反応進行の停

止を緩和でき、さらに共重合を増加させることとみできる。検討あることであり、次の目的はオクタンと非列の観念なる施設という概念を正しく検討あることにある。

本章における実験取り扱いは、オクタンにおけるカップリング反応系にステレンモノマー添加を介する。比較対象のものである。すなわち、幹高分子クロルメチル化ポリステレン、枝高分子に $\text{Si-Me}_2\text{K}^+$ を用い、溶媒、THF、反応温度 -78°C でステレン共存下でカップリング反応を行った。反応は $\text{Si-Me}_2\text{K}^+$ の濃度変化を直接光計測定して追跡した。

第7章 実験

7.1 試料の調製

クロルメチル化ポリステレン ($\bar{P}_n = 3.92 \times 10^4$, CH_2Cl 基 = およそ1/10 幹高分子当り) および $\text{Si-Me}_2\text{K}^+$ の調製はオクタンと同じ方法で行った。ステレンは純度の高いものを必要とあるため、トリフェニルメチルナトリウムで完全に精製したものを、ナトリウムナフタレン (開格剤効率 = 1) で重合し、全量濃度と花あめ量と重合したポリステレンの固有粘度より花あめ量をよく一致したとみられ純度 100% であることを確認した。

7.2 反応装置および測定

反応装置を図 7-1 に示した。反応装置はオクタンで示したものと基本的に同一である。要する所は幹高分子、ステレンモノマー共存下中に $\text{Si-Me}_2\text{K}^+$ 溶液をそそぐ点だけである。測定は 346 nm で $\text{Si-Me}_2\text{K}^+$ の経時変化を追跡した。詳細についてはオクタンに記した。

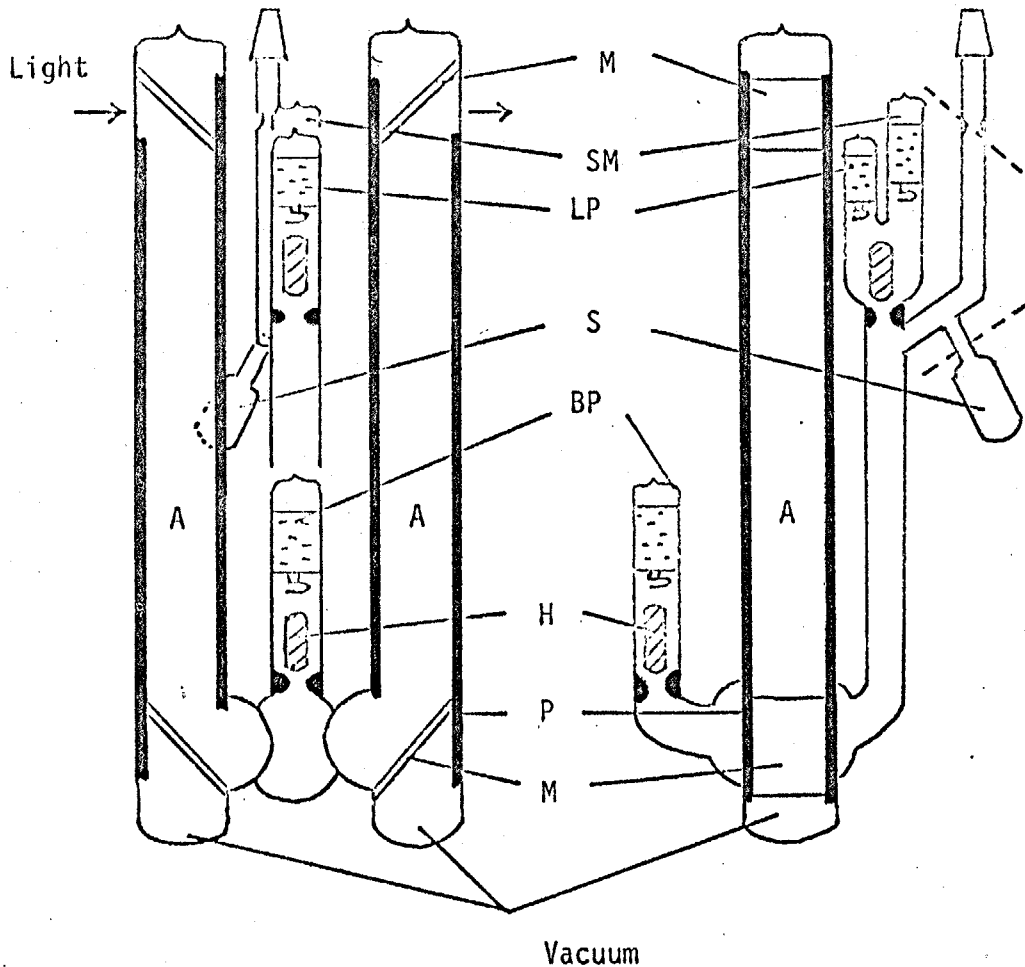


Fig 7.1 Reaction apparatus to measure the changes of the concentration of polystyryl anion: LP, solution of polystyryl anion; BP, solution of backbone polymer; SM, solution of styrene; H, magnet coated with glass; M, mirror; P, tube plated with chromium; S, flask.

多量のポリマーとその観察

7.3.1 反応拡散を伴うグラフト重合体の生成反応におけるモノマー濃度の影響

オラールの結果より、生成したグラフト重合体の数平均分子量を求め、その平均分子量と、当量測定より求めた数平均分子量とを比較し、その結果よりクロロメチル基と Sn^{2+} の反応は定量的に進行することを確認した。その結果ステレン共付下での反応で得られるグラフトポリマー

数値も当分測定する必要があるが、 $\Sigma \sim \Theta$ の量で表すことが可能と考えられる。

ステレンモノマー濃度を変化させた場合の $\Sigma \sim \Theta$ の経時変化を図 7.2 に示す (C_j-1, C_j-2, C_j-3 および C_j-4)。各反応の条件および反応終了時に当分測定する必要がある高分子分子当りのグラフト1分子の数を Table 7.1 に示す。

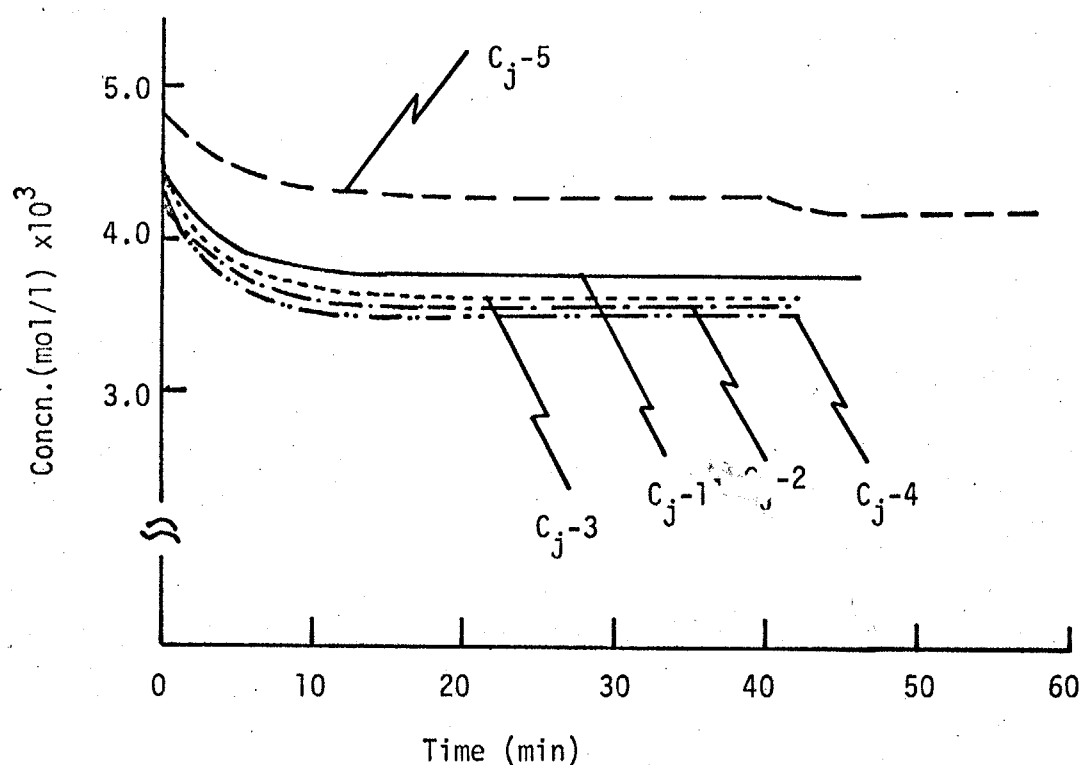


Fig 7.2 Changes in the concentration of polystyryl anion with reaction time, changing the concentration of styrene:

Chloromethylated polystyrene; $M_n = 3.92 \times 10^4$ ($C_j-1 \sim C_j-5$)

Polystyryl anion; $M_w = 4.82 \times 10^4$ ($C_j-1 \sim C_j-5$)

Styrene: initial concentration (mol/l)

C_j-1 (0), C_j-2 (0.382), C_j-3 (0.620), C_j-4 (0.890),

C_j-5 (0.310 and 0.296 after 40 min).

chloromethylated polystyrene in the presence of styrene (Solvent, THF;

Reaction temp., -78°C)

No.	Polystyryl Anion		Coupling Agent Concn. (mol/l) $\times 10^3$	Styrene (mol/l)	Grafting Points (number per backbone polymer molecule)	Polystyryl Anion ^c in Final State Concn. (mol/l) $\times 10^3$
	$M_w \times 10^{-4}$ ^a	Concn. (mol/l) $\times 10^3$				
C _j -1		4.352	6.446	0	7.5	3.783
C _j -2		4.202	6.283	0.382	8.9	3.544
C _j -3	4.82	4.289	6.334	0.620	9.4	3.589
C _j -4		4.264	6.093	0.890	10.5	3.511
C _j -5		4.805	5.368	0.310	8.2	4.287
				0.296 ^d	9.1	4.230
C _j -6	2.05	4.377	6.201	0.264	11.0 (10.2) ^e	3.575
C _j -7	7.69	4.300	6.082	0.932	9.2 (5.9) ^e	3.642

^a By viscometric measurements.

^b $M_n = 3.92 \times 10^4$ (by osmotic measurements)

^c By photometrical measurements.

^d Initial concentration of styrene after 40 min.

^e Grafting points in the absence of styrene (Table 5.4 (C-1 and C-5)).

これらの結果は次のようになる。 C_j-1 はモノマーが存在しない場合のカップリング反応で C_j-2 , C_j-3 , C_j-4 とモノマー添加量が増加するにつれ、幹高分子) 当たりの導入される平均の収率は増加し、反応は20分以内にほとんど停止している。これは重合によりステレンモノマーが消費されるためで、Fig 7-2 の C_j-5 の反応で次のようになる。反応を停止した後(40分後)に再びステレンを添加するとカップリングはさらに進行することになる。このときの反応系は Table 7) に一括して示す。 C_j-5 の反応において最初に停止した反応系(導入される平均の収率, 0.2 倍)に再びステレンを添加すると収率は 9.1 倍と増加し、再び反応を停止する現象がみられる。このことから、モノマーが常に反応系に存在する状態では、カップリング反応は進行するものと考えられる。一方、反応の初期ではステレン添加量が多いほど、反応速度も速くなっている (Fig 7-2 $C_j-1 \sim C_j-4$)。

これらの現象は次のように推論することができる。トランス) 収率の周囲のセグメント密度が密になるためカップリングが起りにくくなり、反応の進行を停止しても、そのあとモノマーが存在する場合は、リビング末端は生長反応によりその拡散運動の範囲を増加し、幹高分子の鎖鎖官能基に接近するため導入される平均収率は増加すると考えられる。

次にこれらのリビングポリマーの分子量を変化させて、モノマーが分下で同様の反応を行なう (C_j-6 および C_j-7)。リビング末端の濃度変化を Fig 7-3 に、その反応系と結果を Table 7) に示す。Table 7-1 で導入される平均収率の値は C_j-6 , C_j-7 においてステレンが存在しない場合の導入収率を示すもので、5章の Table 5-4 にも引用する。これらのリビングポリマーの分子量の大きさによらず、ステレンが存在する場合は導入収率

は増加することになる。また C_j-4 と C_j-7 の反応を比較する。
 ここで用いた幹高は同じで、添加したステレン初濃度もほぼ等しい。
 したがって、反応停止時のリビングポリマーの分子量は C_j-7 の方が大きい。
 幹および枝となるリビングポリマーの初濃度もほぼ等しいにもかかわらず、
 C_j-7 の反応停止後の平均収率は C_j-4 に比べて小さいことか
 ら、反応の初濃度は反応速度とともに反応の生成物にたいしても残
 存することになる。

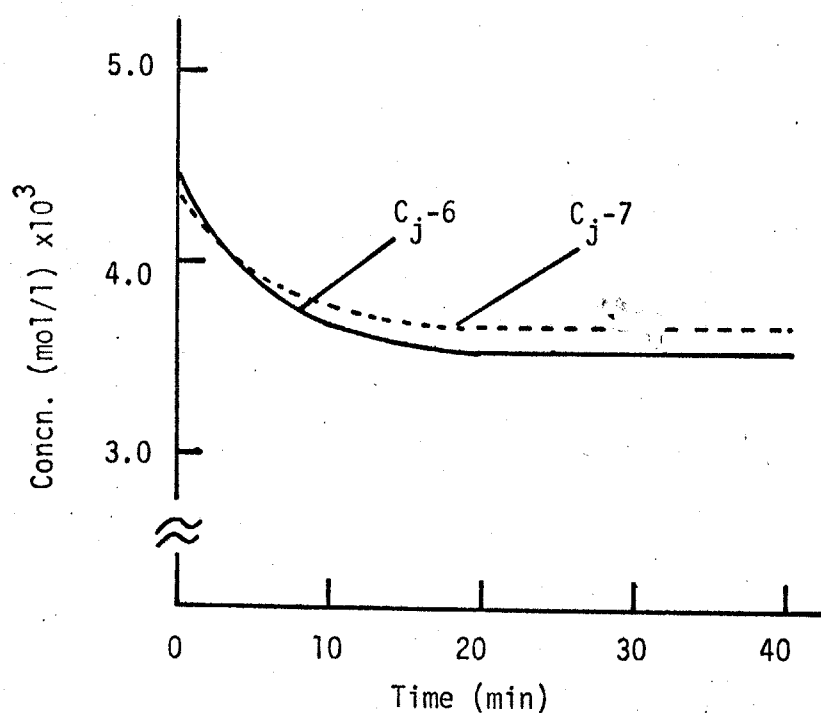


Fig 7.3 Changes in the concentration of polystyryl anion with reaction time: C_j-6 and C_j-7 .

Chloromethylated polystyrene; $M_n = 3.92 \times 10^4$ (C_j-6 and C_j-7)

Polystyryl anion; $M_w = 2.05 \times 10^4$ (C_j-6), $M_w = 7.69 \times 10^4$ (C_j-7)

Styrene: initial concentration (mol/l)

C_j-6 (0.264), C_j-7 (0.932)

7.3.2 遮蔽についての考察

本章で得られた結果およびオラ章の結果を併せて考えるに次のように
 説明できる。

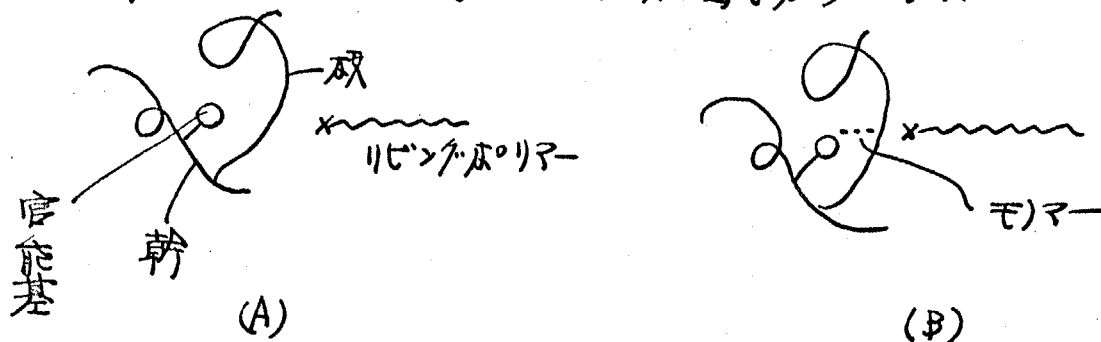
1. モリヤーの存在しない反応系では、反応の進行を停止する遮蔽の現象がある。しかし、この系にモリヤーを添加すれば、反応は進行し導入された平均の枝数が増加した。
2. モリヤーの存在しない反応系では、枝高が十分の分数量は遮蔽に著しい影響を与えられ、モリヤー添加により遮蔽の効果は弱められる。
3. モリヤー添加の反応系下における導入枝数は、反応温度上昇による増加の平均数よりはるかに増加した。

3. に関する反応温度の上昇の効果はオラ章で推論したように分数量の統計的分布の特性を認められずない。1. 2. におけるモリヤー添加による反応枝数は枝高が十分のミクロブラウン運動（回転、振動）を増加させるわけではなく、枝高が十分のみの移動範囲（単位時間当りの）を増加させるわけで、枝数の統計モデルであり、ある程度限定された場所の中へ、分数量とどこめられている。このことと述べたあはやく破ることは可能である。

以上の諸点を考えると、遮蔽は官能基周辺にセグメントが密にあることによると考えられオラ章の結論が妥当であることとされる。官能基同士の近づくためには官能基の隣に接しているポリマー分数量の接近が必要である。このポリマー分数量の接近は統計的には非常に小さな確率でしか起こらないと考えられる。遮蔽とは官能基の隣に接しているポリマー中の他のセグメントが官能基同士の接近を阻止し、高分数量の平均の反応には必ずこのような効果があるであろうと

推察される。

なお、高分子間反応におけるホリマー鎖による阻止効果はホリマーセグメント—官能基間の距離がそれほど小さくなくても（つまり低分子の最隣接分子程度に小さくなくとも、と離れた状態でも）おこるまいといえる。なぜなら反応拡散による反応速度の増大という点から考えると、通常は、モノマー鎖長程度よりもっと大きな距離はその効果を発揮しているといえる。つまり次の図であらうに



(A) のようにセグメントで官能基が遮蔽されていても、(B) のようにその間にモノマーが存在すれば官能基とのカップリングが起る。ステレンのア=カルン重合における全長平均の反応定数 $k_p = 10^2 \sim 10^3$ (l. mol⁻¹. sec⁻¹) 程度であるから、当実験の条件下では連鎖全長による反応の拡散は単位時間当り 30 ~ 90 Å 程度と考えられる。

§ 7. 4 おおめ.

本章ではクラフト共重合体の生成及びモノマーの添加あることにより、及び拡散の効果を加味してオラザンで述べた拡散及び進行の停止を説明する。さらに反応を増加させることについて述べる。またオラザンと別の観点から反応の概念を正しいものに改訂した。その結果.

1. モノマー濃度の増加とともに、反応の効果は弱められ、導入された平均の反応も増加する。
2. 反応が十分な量により影響を受ける反応の速度は、モノマー添加によりその効果は少なくなる。

これらの結果から、及び拡散によりクラフト共重合体の反応を増加することから可能であることが知られた。また及び拡散の概念から、反応は官能基の周辺に官能基の属している反応セグメントが密にあることと、本章の結果より明らかであることが分かります。

文 献

- 1) A. M. North, "Progress in High Polymers" A Heywood Book, London (1968) p95

第8章 グラフト重合過程のモデル表現の試み おぼろげな構造の推定

§ 8.1 緒言

前章までで導かれた結果から、カッスリングによるグラフト重合体系に於ける各反応段階のイメージをまとめてみる。オ2章おぼろげな章の結果から、1分岐体の重合過程で分枝の形態および排除体積の効果(分子間)がグラフト点位置に影響することをお示し。Fig 8.1は幹筋分枝の溶液中での形態を变化させる場合の模式図をお示し。 (a) のように排除体積を食へばより一分子の収縮を全し、分子中心及び幹筋を短縮されるに及んで、つまり中心及び末端に移動するに及んでリビングポリマーと反応しやすくなる。また重合体は増加すると、分子間の排除体積のため、この高分子間の重心距離は小さくなり、上で述べたのと同じ傾向を有する。このため、本稿にグラフト点の位置を偏重し、分枝を導かれた (Fig 8.3)。

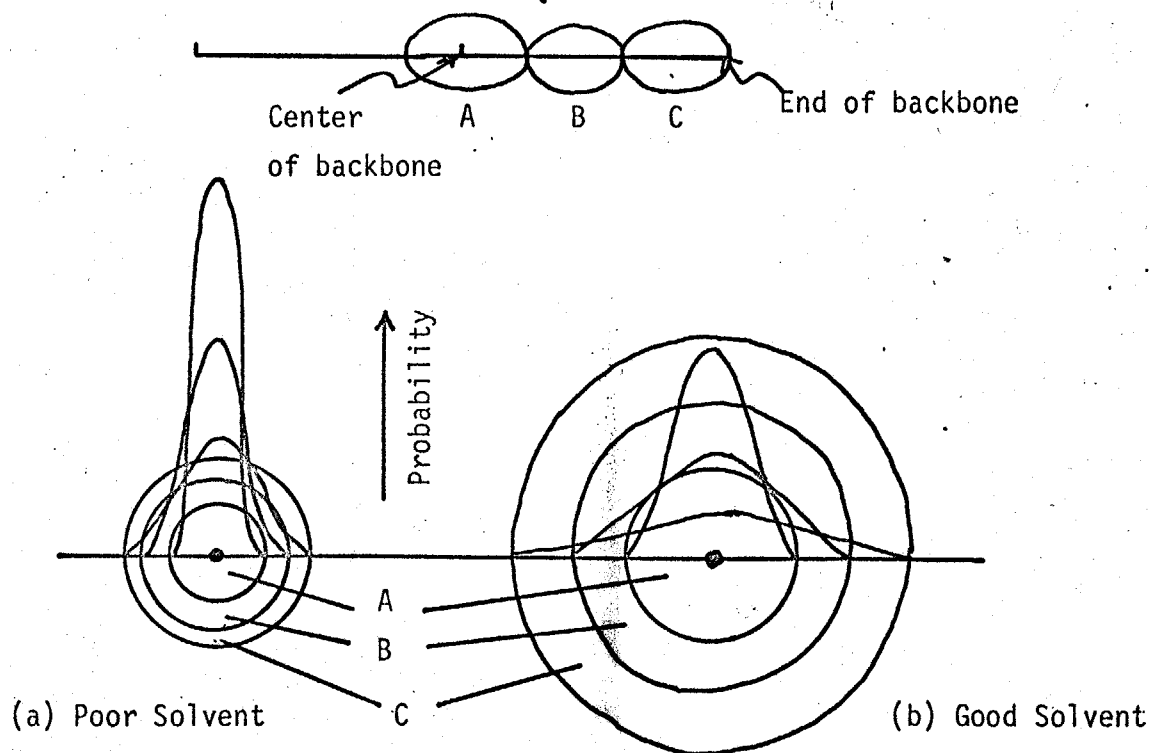


Fig 8.1 Conformation of backbone in solution.

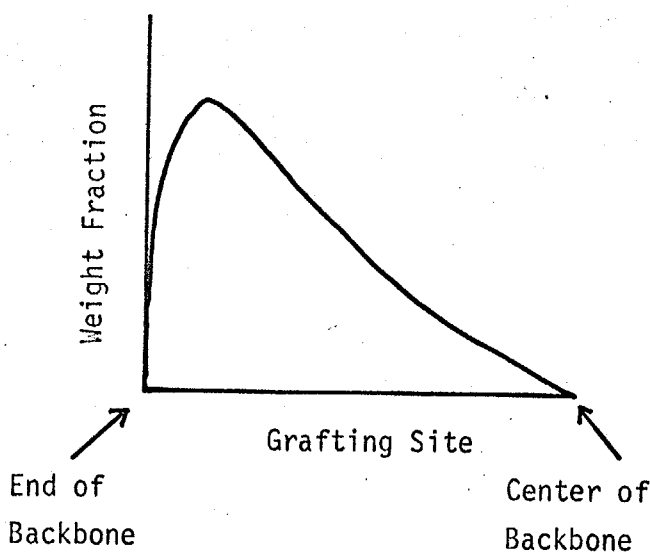


Fig 8.2 Distribution of grafting sites of 1-branched graft copolymer.

オキ章の結果より、2番目の枝は幹高分子の他方の末端に結合して ABA型ブロック共重合体に近い構造のポリマーが多く得られることになった。この主原因は、分子の重心を中点として考えると、幹分子を中点として考えると対称的な位置のセグメントの配列確率は等しいことから、1分岐体生成過程と同じものである。

次に、オキ章で多分岐クワット共重合体の生成には、遮蔽の影響がみられるというところを指摘した。オキ章で4分岐体生成段階まで反応程度定数を求めた結果、3番目および4番目の枝が導入される段階より反応程度の低下が著しいことが判明し、遮蔽は反応に及ぼす初期から起きていることを明らかにした。

以上の結論より遮蔽とは反応の進行度によっておこるものと考えられる。フオリスクワットノリ酸による周囲の官能基の保護の度合であって、反応環境および反応程度による導入反応の差

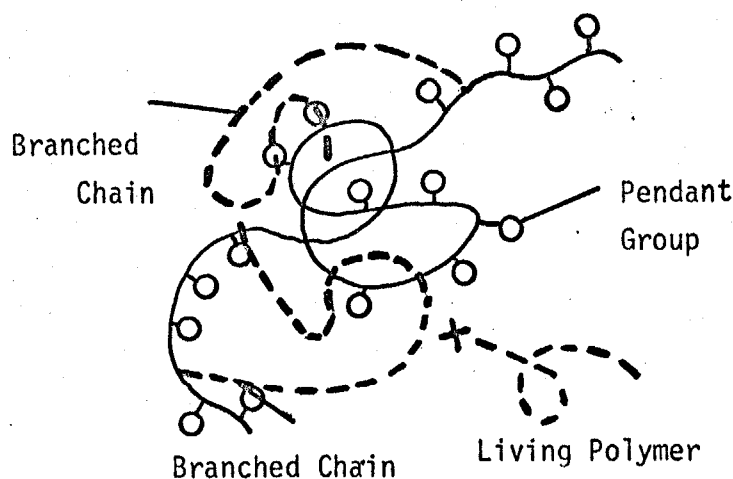


Fig 8.3 Formation of multi-branched graft copolymer

は、下に導入した反応の大きさによって決まる官能基同士の反応の場所の差であるといえる。このことは、反応のセグメント密度で表現する可能性があることを示している。

本章では、これまで扱ってきたカッパリンク反応の多岐導入に対する数序的モデル (Markovian) を考え、各生成段階における側鎖官能基のセグメント密度により、その反応段階のある位置上の位置の反応確率を求め、かつ全生成の反応速度定数の値下の値合いを計算し、オ6章で求めた実験的結論と比較 (例えば反応速度定数: $k_0, k_1, k_2, \dots$ は固有値であり、Markov過程による取り扱いは可能である) し、検討する。

この数序的モデルを組むに当たって、オ1段階の反応、つまり1分岐反応の生成段階における側鎖官能基上の反応の位置を知ることは必ずしも必要となる。オ2章の結論として一般的にいて反応は側鎖官能基の末端に寄りやくなり、この傾向は濃度を食い込むほど顕著になるとの結果を得ている。以後の多岐反応生成のモデルを組むにあたっては簡

便宜のため、オリ段階の反応点を幹部分の末端に固定して考える。

この簡便化によって現象の本質的な部分をそこをなめることはないと考えられる。

本章での取り扱い方は、単に定量的な現象の説明をするという意図のみによって行なうのではなく、他に定量的取り扱いによって得られる結果がどのような構造のものに生成しやすく、また生成しにくいと推定しようとする意図も含んでいる。

もしこの取り扱いと定量的取り扱いの比較において、Markov過程による反応進行の傾向に一致するという結果を得られるならば、生成物の各時刻におけるおおよその構造を推定することが可能であると考えられる。

8.2 散乱的モデルと鎖分布の統計的取り扱い

8.2.1 概要

本章で扱うモデルにおける反応の概念と数式化にともなう仮定を Fig 8.1 の分散トラフト体で説明する。重合体の幹部分上の j 番目のセグメントに i 番目のセグメント数を n と仮定し、任意の i 番目のセグメントに素体積 a と考え、その末端と

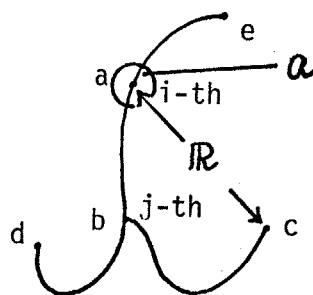


Fig 8.4 Model of a 1-branched graft copolymer.

i 番目セグメントの距離を R とする。素体積 a のまわりには存在する不活性なセグメント鎖の総和 ($R=0$ の状態) を遮蔽の概念

とある。(Fig 8.1に於いて $b \sim c$ 間の如きことは可能である) 他に許容する際の設定として

- 1) 高分子の各セグメント間には Gauss 分布を1としている。
- 2) 高分子の各セグメントの運動量, 位置の空間分布は平衡状態にある(平衡状態にある時間の長さより短いもののみでの取り扱いは)
- 3) 各セグメントは等重アルゴリズムに従って扱う。

8.2.2 分岐高分子のセグメント密度

Fig 8.1に於いて, i 番目セグメント上の素体積 Q の中の枝セグメントの体積分率 ν_1 は次のように表わすことができる。

$$\nu_1(i, j) = \nu_1(i, j) \cdot \nu \cdot Q \quad (8.1)$$

ここで, ν は単位セグメント当りの素体積, $\nu_1(i, j)$ は1分岐点のセグメント密度を表わす。 $\nu_1(i, j)$ は8.2.1で述べた定義の定義により次のようになる。

$$\nu_1(i, j) = \sum_{x=j-i}^{j-i-1} W(0) \quad (8.2)$$

ここで $W(0)$ はゼロ距離確率を表わす。*

一般に n 本の枝をもつ分岐点集合を考えると場合, 任意の i 番目セグメント上素体積 Q を考えると, この Q の中の枝セグメントの体積分率を $\nu_1(i, j)$ で表わすと, $(n+1)$ 本の枝を次に素体積 Q に入れた場合ある割合 $\nu_f(i, j)$ は次のようになる。

$$\nu_f(i, j) = Q - \nu_1(i, j) \quad (8.3)$$

* 8.2.1の決定1)の Gauss 分布は次式で表わされる。

$$W_{ij}(R) = \left(\frac{\beta_{ij}^2}{\pi}\right)^{1/2} \exp(-\beta_{ij}^2 R^2) \quad (8.4)$$

ここで $\beta_{ij}^2 = \frac{\sigma}{2(j-i)b^2}$ (b : セグメント長さ)

R : i 番目セグメントと j 番目セグメント間の距離
ゼロ距離確率 $W(0)$ とは (8.4) 式で $R=0$ の状態をいう。

〔1 次元のセグメント密度〕

1 次元のセグメント密度 $\rho_1(i, j)$ は (8.2) 式で与えられ、かつ (8.1) 式および (8.3) 式との関係から、Fig 8.4 において長さ Q の座標軸にとると、2 次元の図表として表わす場合 W_{ij} は次のように計算される (両方は長さ Q の中に才 1 のセグメントを入れてない分率を表わす)。

$$W_{ij}(i, j) = Q \cdot \left[1 - 2 \left(\frac{\sigma}{2\pi b^2} \right)^{1/2} \cdot \{ |j-i|^{-1/2} - (p+i)^{-1/2} \} \right] \quad (8.5)$$

ここで (8.5) 式が与える物理的意味を表わす。

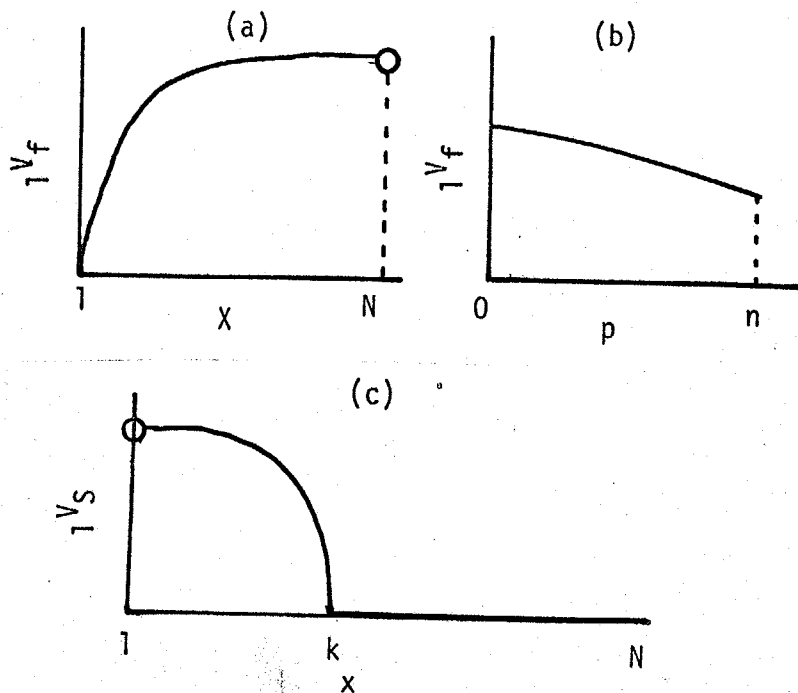


Fig 8.5 Physical meaning by eq(8.5): (a), $p=\text{const}$;
(b), $x=\text{const}$; (c) $N \gg p$.

Fig 8.5 (a) は (8.5) 式において枝重合度 P は一定と仮定する。() 分岐点からある距離 $|j-l|$ における 2 番目の枝の枝長確率 W_j は一定のもので、() 分岐点から離れた番号セグメントほど次の枝が短縮されていくことになる。一方、 P を変数とすれば、枝重合度を高いほど、() 分岐点から離れたある距離 $|j-l|$ におけるセグメント長は小さくなることになる (Fig 8.5 (b))。また枝の重合度: N は枝のセグメント数: P 以下で非零になる場合、() 分岐点より遠くは枝が 1 本しか存在しないことになり、それ以降には全然枝が存在しないことになる (Fig 8.5 (c))。

〔2 分岐枝のセグメント長〕

この場合も () 分岐枝と同様の取り扱いは可能である。任意の番号セグメントに 2 番目の枝 (セグメント数: P_j) が短縮されていくと仮定する (Fig 8.6)。 i 番目の分岐点 a に座標軸をとると、3 番目の枝が分岐点 a に入って及ぶ割合 W_j は次のように表される。

$$W_j(i, j, k) = a \cdot \left(1 - \frac{1}{2} \left\{ \sum_{l=1}^{p+j} W(l) + \sum_{l=k}^{p+k} W(l) \right\} \right) \quad (8.6a)$$

これを計算すると

$$W_j = a \cdot \left\{ 1 - 2 \left(\frac{a}{2\pi b^2} \right)^{1/2} \left\{ |j-l|^{-1/2} + |k-l|^{-1/2} - (p+j)^{-1/2} - (p+k)^{-1/2} \right\} \right\} \quad (8.6b)$$

ここで $X = |j-l|$, $Y = |k-l|$

とすると、 $X + Y = 2 \sim N$

(N : 分岐点の重合度) の範囲をとりうる。(8.6b) の物理的意味をより詳しくするため、その

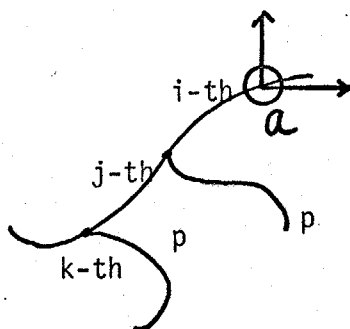


Fig 8.6 Model of 2-branched graft copolymer

枝のトラフト位置 j が必ず k 番目の両端に固定してある。
 この枝の位置を k と (8.6 b) 式は次のように概念的に考えられる
 (Fig 8.7)。この枝の位置は k の中心に近い位置にトラフトされる。

〔多分岐体のセグメント 長さ〕

これまで導いた結果を一般の多分岐トラフト体に拡張すると、セグメント長さ関数には加算性成立し、式を求める (Fig 8.8 にその模式図がある)。

j_k は k 番目にトラフトされる枝 ($k=1 \sim n$) を表し、全体の n 番目セグメントに添数 a を与える。ここを座標軸にとる。

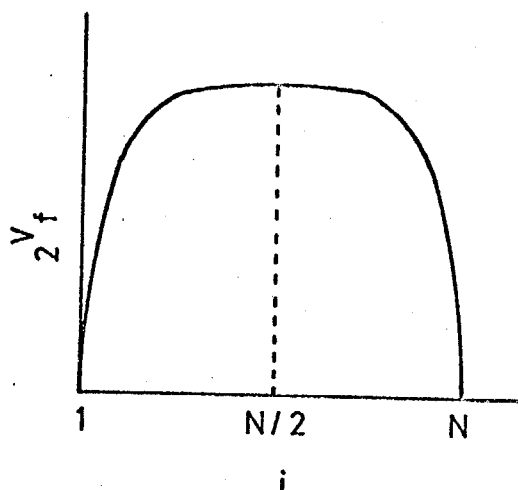


Fig 8.7 Physical meaning given by eq(8.6 b)

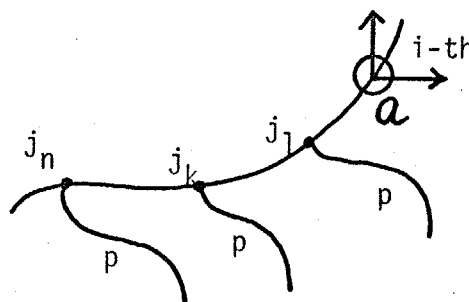


Fig 8.8 Model of multi-branched graft copolymer.

$$\overline{NV}_f(i, j_n) = a \cdot \left[1 - 2 \left(\frac{\partial}{2\pi b^2} \right)^{1/2} \left\{ \sum_{k=1}^n |j_k - i|^{-1/2} - \sum_{k=1}^n (p + j_k)^{-1/2} \right\} \right] \quad (8.7)$$

$$\overline{NV}_s(i, j_n) = a \cdot \left[2 \left(\frac{\partial}{2\pi b^2} \right)^{1/2} \left\{ \sum_{k=1}^n |j_k - i|^{-1/2} - \sum_{k=1}^n (p + j_k)^{-1/2} \right\} \right] \quad (8.8)$$

この一般式は、3つの枝の位置を固定された場合の、3分岐点の ϕ_f について説明する。これまでの結果から、3分岐点を最も短くしめようと考える位置 $j_1, j_{N/2}, j_N$ に枝を固定して考えると、

$$\begin{aligned} \phi_f(i, j_1, j_{N/2}, j_N) \\ = a \cdot \left[1 - 2 \left(\frac{\partial}{2\pi b^2} \right)^{1/2} \left\{ |j_1 - i|^{-1/2} + |j_{N/2} - i|^{-1/2} + |j_N - i|^{-1/2} \right. \right. \\ \left. \left. - (p + j_1)^{-1/2} - (p + j_{N/2})^{-1/2} - (p + j_N)^{-1/2} \right\} \right] \end{aligned} \quad (8.9)$$

となる。(8.9)式を概念図で示すと図8.9になる。特重合度 N を500とし、枝セグメント数を(a)で $p=200$ (b)で $p=400$ とする。これから、 $N/4$ および $3N/4$ の位置に4分岐の枝が多くはいることがわかる。枝の重合度を短くした場合に遮断される場合も少なくなる。

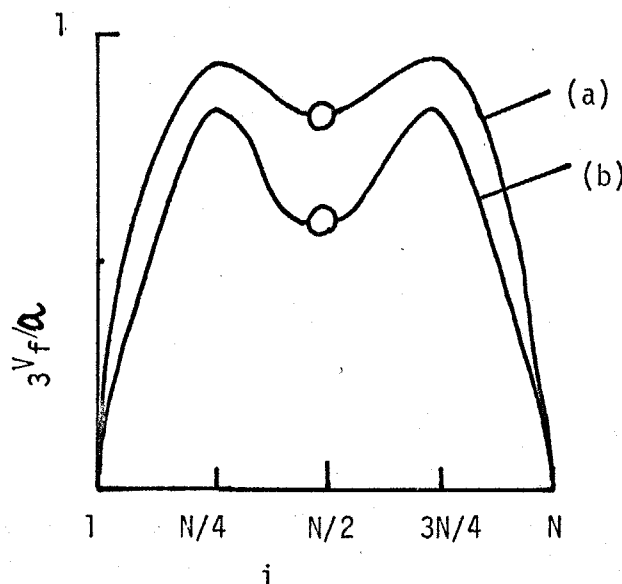


Fig 8.9 Physical meaning by eq(8.9): $N=500$

(a), $p=200$; (b), $p=400$.

次にオ5章で、反応進行の停止ある状態を述べたが、これを本章で
 停止結果を説明する。多分反応のセグメント数で表わす
 : (8.8)式で表わす。例に、反応割合 $N=100$, 反応割合 $p=600$
 とし、反応平衡時に反応入さぬとある。この仮定において、
 (8.8)式を解くと、 $i=10$ で $n_{10}=0.78$; $i=5$ で $n_{10}=0.95$
 となり、反応のセグメント数を5~10程度に制限する位
 置の残存側鎖官能基は反応セグメントによりほとんど遮蔽されてい
 ることとなる。反応のセグメント数を17~25程度
 あることを考慮すれば、ほとんど反応は進行しない状態に近いと
 考えられる。ここで反応の数をもう少し増やした(7~8章),
 $n_{10}=1$ となり反応停止の状態となる。

8.2.3 全反応階における反応確率

前節で述べた結果は反応階分の反応の位置を固定して、反応セグメントを系
 体鎖に入っている割合を計算したもので、オ6章で述べた反応反応定数
 $k_0, k_1, k_2, \dots$ と対応して考えられる。i番目のセグメント分布を考
 慮して次の反応平衡 Q に入って反応する確率を求める必要がある。

一般に iP_n を、 n 段階目の系体鎖 Q における反応確率と定義する。

さて、 iP_n は、オ2章のGPCの反応平衡のピークをアップした位置
 を示すとすれば簡単になる。

$$iP_n = k_0 \cdot a \quad (8.10)$$

次に (8.5)式で表わす iP_n は2番目の反応セグメントを系体鎖 Q に入
 った反応する確率を示す。 P_2 は次式で与えられる。

$$iP_2 = k_0 \pi_f(i, j)$$

$$= k_0 a \{ 1 - 2 \left(\frac{\partial}{2\pi b^2} \right)^{3/2} v \{ (j-i)^{-1/2} - (p+j)^{-1/2} \} \} \quad (8.11)$$

また iP_3 については、単純 Markov 過程の遷移確率を求めることと同様に扱えると思われる。ここで、分岐点の枝の位置を本節に固定する。分岐点により連続される割合 α は、 $\alpha \pi_f(i) \int_0^N \pi_b(i, j) di$ と表わされる。すなわち

$$iP_3 = k_0 2\pi_f(i, j)$$

$$= k_0 a \{ 1 - (\alpha \pi_f(i) \int_0^N \pi_b(i, j) di + \pi_b(i, j)) \} \quad (8.12a)$$

ここで α は規格化係数、 $\pi_b(i, j)$ は j 番目のセグメントに枝をもち、分岐点の遷移確率を表している。(8.6b)式で求めた α は、分岐点の枝の位置 j 、 k を固定して求めた値である。 $\alpha \cdot \pi_f(i) \int_0^N \pi_b(i, j) di$ は j 番目のセグメントにある分岐点の枝セグメント位置の分布を考慮しているので式の形としては、ほぼ同じ形である。グラフ過程を厳密に $2\pi k_0$ の過程で表現する代わりに、(8.12a)式の形式を踏まねばならない。(8.12a)式を解くと

$$iP_3 = k_0 a \left\{ 1 - 2 \left(\frac{\partial}{2\pi b^2} \right)^{3/2} v \{ (\alpha \cdot 2) \{ (N-i)^{1/2} - (i-j)^{1/2} \} - (p+j)^{-1/2} \} - \pi_b(i, j) \right\} \quad (8.12b)$$

なり、これは (8.12a) 式の $4 \left(\frac{\partial}{2\pi b^2} \right)^{3/2} v^2 \{ \dots \}$ 項を省略したものである。ここで規格化係数 $\alpha = 1/a(N-i)$ とおける。

同様の考え方で iP_4 も求めることができる。(8.12b)式の $\alpha = 2 \pi_f(i) \int_0^N \pi_b(i, j) di$ と $\pi_b'(i, j)$ とおけば

$$iP_4 = k_0 a \{ 1 - (\beta \cdot 2 \pi_f(i) \int_0^N \pi_b'(i, j) di + 2\pi_b'(i) + \pi_b(i)) \} \quad (8.13)$$

②: 短絡化数

iP_2 以下もこのように適格確率と同一扱いをすればよい。

8.3 結果およびその考察

8.3.1 フラット面での反応確率

8.2.3で理論的に計算した反応確率とオ6章で求めた反応速度定数とを比較するため、オ6章の反応条件下での各生成段階の反応確率を計算する。

6.3.1のPHMAと $\text{St} \sim \text{K}^{\oplus}$ との混合溶液中、 -70°C におけるカッソリンク反応(Run 2)について検討する。反応に用いたPHMA: $M_w = 6.8 \times 10^4$, $\text{St} \sim \text{K}^{\oplus}$: $M_w = 2.0 \times 10^4$ であるから、本章で使用する記号で表わせば、 $N = 180$, $p = 192$ となる。オ2章の結果から、1分子の鎖の位置をほぼ等しくする $\gamma_j = 1$ と固定することと可能である。この(8.10)式で与えられる iP_1 を考えれば

$$iP_1 = k_0 a \quad (8.14)$$

となり、 $k_0 = 9.2 \times 10^{-2} (\text{l. mol}^{-1} \text{sec}^{-1})$ 及 Table 6.5 から与えられる。次に(8.11)式で与えられる iP_2 を求める。

セクメンソ鎖長 β は鎖の長さ l を考慮すれば、約 $3 \text{ \AA}$ で近似できる $(\langle R_0^2 \rangle / \langle R_0^2 \rangle_f)^{1/2} \approx (1.8)^{1/2}$ 。ここで $\langle R_0^2 \rangle_f$ は自由回転模型に基づく $\langle R_0^2 \rangle$ であるから理想鎖の内本平均状態を考慮する。

(8.11)式で $\gamma_j = 1$ と固定し、 $p = 192$ を代入すると、 i 値は一般に1より580までの範囲をとることと可能であるが、(8.11)式で考えると $i = 192$ まで1分子鎖の影響を受けないこととわかる(所は8.10の曲線 $\alpha: iP_2/k_0 a$ を参照)。(8.11)式から1分子鎖の遮蔽

値を求めた。 $k_0 a \{ 1 - (\int_0^{192} \pi_0(i, j) di / 192) \}$ を計算した。 $\pi_0(i)$ は (8.5) 式または (8.3) 式で与えられる。 $p = 192, j = 1$ と仮定すると、 α の値は 0.049 となる。

$$iP_2 = 0.95 k_0 a \quad (8.15)$$

次に (8.12b) 式により iP_3 を計算する。 α の値は $\alpha \pi_0(i) \int_0^{290} \pi_0(i, j) di$ において $i = 1 \sim N/2$ ($N = 580$) の範囲で与えられる。 2番目の式による応答の分布は平均すると $(2 \int_0^{290} 2\pi_0'(i) di) / 289$ である。 これを解くと 0.216 なる値を得る。 $\pi_0(i)$ の値を考慮すれば iP_3 は、次

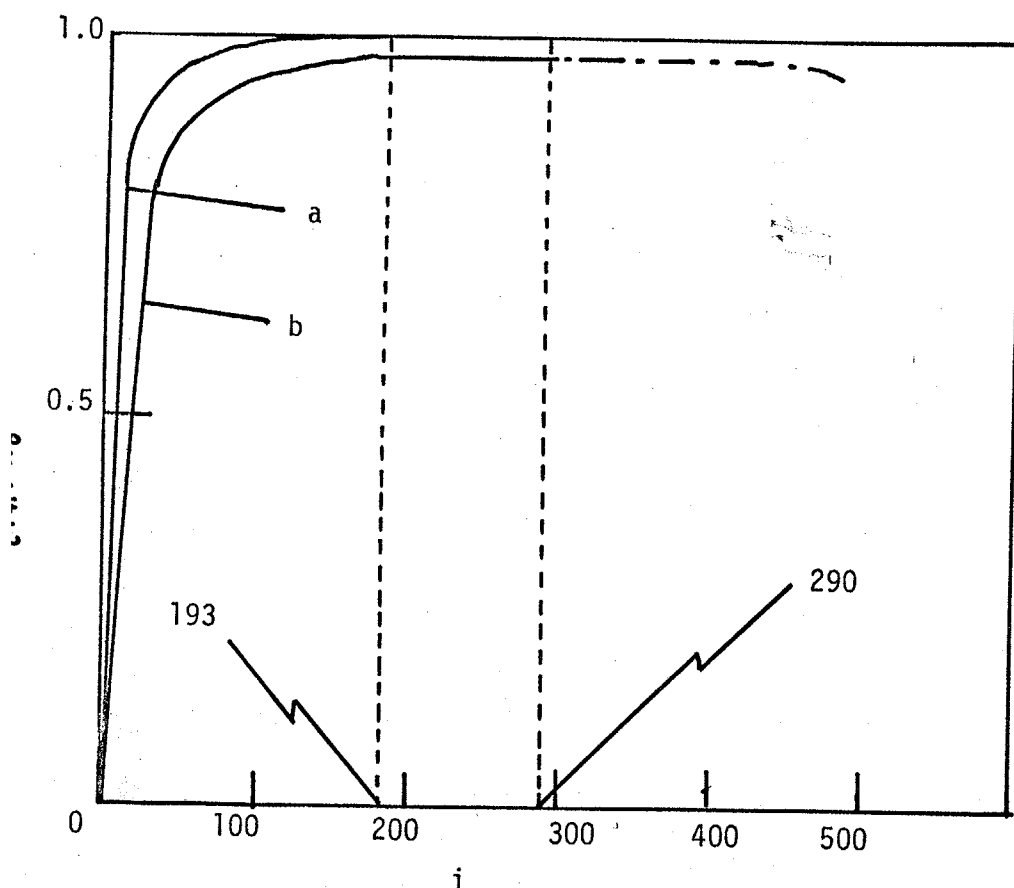


Fig 8.10 Relationship between $iP_n/k_0 a$ and i :

a, $iP_2/k_0 a$; b, $iP_3/k_0 a$.

のようになる。

$$iP_3 = 0.73 k_0 a \quad (8.16)$$

8.3.2. 逐次反応速度定数と理論反応確率との比較

オ6章で述べた逐次反応速度定数との比較をするため、 k_0 に対する各反応速度定数の値で評価した。Table 8.1 にオ6章における反応 Run 1, Run 2 の結果を用いて k_1/k_0 および k_2/k_0 の値を示した。

Table 8.1 The values of k_1/k_0 and k_2/k_0 observed by photometrical measurements and calculated theoretically.

	Observed ^a		Calculated
	Run 1	Run 2	
k_1/k_0	0.97	0.93	0.95
k_2/k_0	0.84	0.56	0.73

^a Calculated by the results of Table 6.5

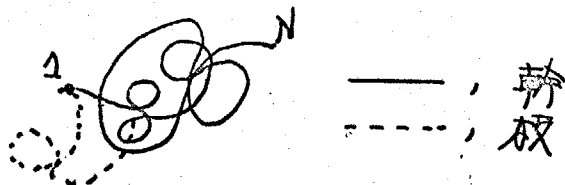
この結果を見ると、理論値は Run 1 と Run 2 の間にはいっていることがわかる。Run 1 は下リド単独溶媒中の反応であり、溶媒中にあつた鎖のほとんどの分子が反応してしまっていることが予想される。このため、理論的反應確率から求めた結果より反応速度定数の値下り方が近いのであろう。一方、Run 2 は混合溶媒中の反応であり、理論的結果よりも値下の反応が多い。この点について考えてみると、理論値において鎖のセグメントのまわりに溶媒という随伴分子を考慮しなかつた。セグメントの動きを規制する形に $(k_i/k_0)_{calc}$ が考慮されていないこと、オ3章から入る場合、オ1章で幹高分子の溶解に固定しているための影

管、要衝筋が十周の相互作用の許容、かつ二筋十周の排除筋の効果を
 多くの同筋筋を考へられる。しかしながら、筋殿とセメント密
 度の低下と支配因子であるといふことは、本章の結果より明かであ
 る。

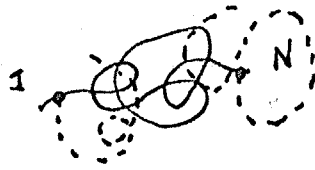
さて上に述べた結果は、オノ段目までのクラフト過程であるが、オノ
 段目の反応速度定数などの程度低下するのを知るために、オノ章の混
 合溶液系における(MMA-メタクリルステレン)ブロック共重合系と
 St-M^①K^②の反応(Run 3)の結果を検討すればよい。要衝筋が
 AB型ブロックポリマーであることは、1筋筋の筋の位置をオノ段目
 1筋と同等に、Table 6.7の結果より $k_0 = 6.9 \times 10^{-2}$ (l. mol⁻¹.
 sec⁻¹) はオノ段目のクラフト過程の反応速度定数である。したが
 って $k_2 = 2.9 \times 10^{-2}$ (l. mol⁻¹. sec⁻¹) はオノ段目のクラフト生成過程の
 反応速度定数といえる。(6.3.1)の混合溶液系におけるPMMAと
 St-M^①K^②の反応(Run 2)の結果より k_0 より5%程度小さいとして、
 オノ段目の反応速度定数(k_0)。を 7.0×10^{-2} (l. mol⁻¹. sec⁻¹) と決定す
 る。筋殿筋(k_2/k_0) = 0.41 となる。一方、(8.13)式より反応確率 p_4
 を求めれば $p_4 = 0.50 k_0 a$ となり、ほぼ一致した値といえよう。
 このように低濃度、混合溶液中の反応系は、Gaussian近似のよく成立す
 ると考へられる。モデルとの対応がうまくいっていると考えられる。

本章の結果より、クラフト生成過程は筋殿筋のセメント密度と支配因子
 としてMarkov過程にほぼ従うことがわかった。本章での結果より推
 定される4筋筋までの比較的大きな分をもちあふその構造を図
 示化してみる。

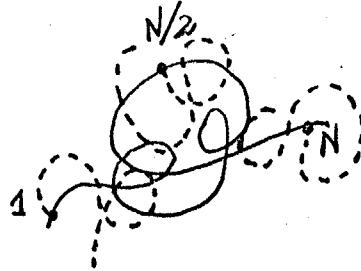
1) 1筋筋生成段階



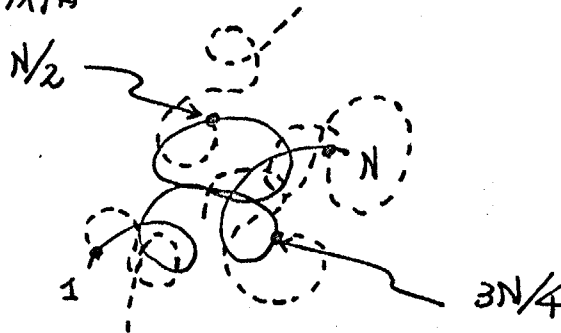
2) 2分双体生成段階



3) 3分双体生成段階



4) 4分双体生成段階



上記1)の構造を各段階において比較的多く生成すると推定した。

§ 8.4 まとめ

本章はフラット共重合体の生成過程の鎖のセグメント密度を支配するとして単純 Markov 過程による取り扱ひを介ない鎖全体の統計的な計算及び各生成段階の反応確率並びにカッスリング反応の速度変化について検討した。得られた結果を要約すると次のようになる。

反応を伴うカッスリング反応は Markovian で記述あることと可能で、反応速度の低下は反応の支配的因子と考へるセグメントによることとわかった。本章の結果及び推定されるおおよその構造は、1分

双体では比較的近い位置に結合して構造，
 分双体では，両トラフト点から一定距離以上はなれず比較的近い位置に結合して構造，
 なつて分双体は3番目の双体
 スの双体と比較的はなれず中央部付近に結合して構造が多く
 生成しやすいことになった。

文 献

- 1) K. Nagai, J. Chem. Phys., 37, 496 (1962)

第1章 総括

本論文は高分子重合(リビングポリマー)と高分子鎖鎖官能基間との反応により生じた共重合体を生成する過程における生成条件と生成物(共重合体)の構造、特に生じた点位置の分布との関連を明らかにし、また高分子反応の立場から生成物における高分子効果を論じているのである。

オ1章は序論であり、以下オ2章からオ8章にかけて得られた結果について総括する。

オ2章 1)分岐生じた共重合体の生成における生じた位置に及ぼす溶媒の効果 には、

PMMAとポリ(α-メチルステリル)ア=オンの反応をDMF-メチルシクロヘキサノール中、 -78°C で反応し1)分岐生じた共重合体を合成した。GPC、固有粘度、元素分析などより生成物の組成、分子量を測定した。また生成物から得られた共重合体の構造の異なるポリマーを得ることも明らかにした。反応溶媒がポリマーに与える影響、鎖鎖の末端と結合したブロック型に近い1)分岐生じた共重合体を得る。PMMAの反応中における分子形態が大きく影響することを確認した。

オ3章 スターポリマーを用いる1)分岐生じた共重合体の生じた位置の決定 には、

オ2章で得られた結果から、共重合体から1)分岐生じた共重合体から得られる影響を検討した。3)分岐の重合度の異なるスターポリステレンを合成し、そのGPCの流出ピークと各3)分岐の重合度の関係を示した。一方、いろいろな重合度のクロルメチルポリステレンと $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ のカップリング反応をDMF中、 20°C で行ない、生成した1)分岐生じた

フト体のGPC流出ピークとモノ分岐スターポリマーによって得られるGPC流出ピークとの比較により、トランスフト点の割合が上での分布を決定した。その結果、枝重合度を増加するにつれ、かつ幹重合度を減少するにつれ、1分岐体のトランスフト位置は末端に近い官能基割合の割合が多くなることになった。また、いずれの1分岐体のトランスフト位置の分布にも、末端よりがみられ、末端官能基の方に偏重している。これは分子間の排除体積の効果から1分岐体主成段階において非等影響を及ぼすことを示している。

オ4章 AB型ブロック共重合体のリビングポリマーの反応によるトランスフト共重合体の生成 では、

オ2章およびオ3章の結果から、1分岐体主成段階の極端な場合、末端の官能基とのみ反応して(HMA-メチルステレン)ブロック共重合体を合成し、 $\text{St} \sim \text{MD}$ との反応で2分岐体主成のトランスフト位置に対する反応速度の影響をオ2章と同じ方法で検討した。その結果、HMA鎖の末端と結合したABA型にこの構造をもつポリマーが主として生成することになった。

オ5章 多分岐トランスフト共重合体の生成反応 では

オ5章、オ3章およびオ4章で明らかにされた長鎖であるための効果から、一般的多数回の反応を繰り返されるトランスフト共重合体の生成においても存在するのと同じ反応であるため、多分岐体主成反応の経時変化を考察した。オ3章と同様、クロルメチル化ポリステレンと $\text{St} \sim \text{MD}$ の反応を選んだ。いずれの反応においても、リビングポリマーがまだ存在するにもかかわらず、反応進行の停止あるいは反応の経時変化が認められ、反応速度が急激に低下し、ア=カン活性が低下し、かつリビングポリマー重合度が大きくなるにつれ、導入される反応は低下した。また反応系

の過渡を高くすると、ある程度共重合率は増大し、かつ非等価的になら
 ずも反応は長時間にわたって進行するようになる。このように多量の
 の反応基が入る反応では、前章までの原因に加えて、誘入された反応
 による反応の妨害“遮断”があることを推測した。

オ6章 クロフト共重合体の生成速度 では

オ5章で推論した反応による影響が主たる原因の反応基と等価なものとの
 うち最初の目的で反応速度定数を与え測定より求めた。反応
 基として PMA、クロルメチルセポリステレンおよび (PMA- α -
 テルステレン) フロック共重合体とリビングポリマーの反応を測定。
 PMA と $\text{Se}^{\cdot\cdot}\text{K}^{\oplus}$ の反応では (PMA, $\eta_0 = 5.8 \times 10^{-4}$; $\text{Se}^{\cdot\cdot}\text{K}^{\oplus}$,
 $\eta_0 = 5.3 \times 10^{-4}$) 良溶媒 (THF), -78°C で $6 \times 10^{-1} \text{ l. mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$
 程度の速度定数をもつことがわかった。また混合溶媒系 (THF-
 メチルシクロヘキサン) ($\text{Se}^{\cdot\cdot}\text{K}^{\oplus}$, $\eta_0 = 2.0 \times 10^{-4}$) では $(9.0$
 $\sim 5.0) \times 10^{-2} \text{ l. mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ と反応速度定数は低下した。各生成
 段階における反応速度定数の傾向は、反応溶媒とポリマーに対して
 食になるにつれ、反応基の重合度が増加するにつれ、反応速度定
 数の低下は大きくなった。フロック共重合体との反応で得られた結果
 とあわせて考えると、前章の通り、全量の誘入する速度定数は急
 激に低下することである。この現象は、オ5章における推論に対応
 するもので、遮断はすでに反応の初期より起きていることがわかつ
 た。一方、用いた側鎖基の種類の違いをみるにクロルメチル基
 との反応はエステル基との反応にくく、10倍程度速いことがわ
 かった。しかしながら、反応速度定数の低下という点では
 同じ結果を得られた。

オ₇章 及府拡散を伴うトラフト重合体の生成及府 では

及府系下モノマーを共存させ、及府拡散を行なわせるから拡散導入及府を行なう。及府系としてオ₅章の系下モノマーとしてステレンを添加し、系下を起りリビング系下モノマーの濃度増大を系統的に測定した。モノマー濃度の増加とともに、導入される及府数を増加させることがわかり、及府の効率は緩和されることを明らかにした。また及府セグメントの拡散に及ぼす影響を測定した結果、30 ~ 90 Å 程度以下の大きさであることを決定した。

オ₈章 トラフト生成過程のモデル的考察の試みおよび生成体の構造の決定 では、

オ₇章までに導かれた及府の概念に基づき、トラフト生成過程の数学的モデルを導き、各生成段階における平衡状態を基としてセグメント密度により、その及府段階の及府分子の位置の及府確率を求め、かつ全及府の及府速度定数の低下の傾向を計算し、オ₆章の実験結果と比較した。この結果、トラフト生成過程における生成及府速度の低下および及府の停止を及府セグメント密度で表現することが可能であり、各生成体の決定される構造を述べた。その結果、1) 分岐体は、及府分子の中心になるに及ぼるが、及府分子を1つに及ぼる確率は少なく、2) 分岐体は内太分岐定数と適合し、不構造をとる場合が多く、及府分子は及府分子の中央部にあるものは少ないこと、3) 分岐体ははじめに導入された及府セグメントの粗に存在している部分に導入された構造となることを明らかにした。

以上述べてきたように、本論文ではトラフト重合体を生成する過程における生成系と生成トラフト重合体の構造、特にトラフト分子の分布の分布に及ぼる及府密度、及府および及府分子の重合度

の影響を明らかにし、高谷ナヲ氏に於ける基礎的見解を明らかに
かゝる。

投稿論文

1. Studies on the Formation of Graft Copolymer by Coupling Reaction.

I. Effects of the Dimension of Backbone Polymer in Solution on the Formation of Graft Copolymer

Koji Ishizu, Takashi Fukutomi, Toshio Kakurai, and Tatsuya Noguchi

Polymer J., Vol. 4, 105 (1973)

2. Formation of Multi-Branched Graft Copolymer by Coupling Reaction.

Koji Ishizu, Takashi Fukutomi, and Toshio Kakurai

Polymer J., Vol. 7, No. 2 (1975) in press

3. Coupling Reaction of Poly(α -methylstyryl)anion with (MMA - α -methylstyrene) Block Copolymer.

Koji Ishizu, Takashi Fukutomi, and Toshio Kakurai

J. Polym. Sci., in press

4. スチレン共存下におけるクロルメチル化ポリスチレンとポリスチリルアニオンとのカップリング反応

石津 浩 = 福富 元・加倉井敏夫

日化誌. No. 3. 21 (1975)

5. Reaction Rate of the Formation of Graft Copolymer by Coupling Reaction

Koji Ishizu, Takashi Fukutomi, and Toshio Kakurai

内容審査済, 英文審査中. Polymer J.

6. ブラフト共重合体の生成に関する理論的考察

石津 浩 = 福富 元, 加倉井敏夫

高分子化学, 投稿中.

謝辞

本研究を進めるにあたり、終始御指導下さいました
加倉井敏夫教授、楳岡元助教授、なごじに野口達彌
名誉教授 に深く感謝致します。

本研究の一部に協力して下さいました本郷岳男氏 に深く感
謝致します。

またいろいろ協力して下さいました加倉井、楳岡研
究室の皆さまに深く感謝致します。