

## 博士論文要旨

理学博士 岡田 忠司

(取得 昭和56年7月18日 広島大学)

## ランタニド錯体を併用したNMR法によるポリマーのマイクロ構造解析に関する研究

ポリマーのマイクロ構造解析へのNMRの利用は、直接 Conformation, Configuration に関する知見が得られる意味において、これまで広く利用されてきている。しかし、ポリマー溶液においては、おのずとスペクトルの重なりは生じ、必然的に高磁場の磁石を必要とする。最近、11.74 Tesla ( $^1\text{H}$ : 500 MHz) 装置が市販されているが、上記問題は必げしも解決されたとは言えない。当論文では、含酸素ポリマーにおいて、ランタニド錯体を併用したNMR測定により、より高磁場装置での、あるいはそれ以上の構造に関する情報が得られ、特に、 $^{13}\text{C}$ -NMR測定においてNOE消去とスペクトル分裂度の改良が同時に行われ、ランタニド併用の意義は大きく、ポリマーのマイクロ構造に関する定性、定量に有力な手段となりうることをまとめたものである。

第1部 Microstructure Analyses of Vinyl Chloride Copolymers by  $^{13}\text{C}$ -NMR with Lanthanide Shift Reagents

まず、塩ビ共重合体(塩ビ-酢ビ(Vc-VAc)、塩ビ-ビニールプロピオン酸(Vc-VP))の $^{13}\text{C}$ -NMR法によるスペクトルを測定する前、定量条件設定のため、緩和時間、Nuclear Overhauser Effect測定を行い、溶液中での分子運動について検討した。Vc-VAc、Vc-VP共重合体の $-\text{CH}_2-$ スペクトルにおいて、Diad連鎖分布が観測され、いずれのラジカル共重合体も重合機構はランダム-ベルヌーイ型であることが明らかとなった。次に、例えば、Vc-VAc共重合体でTris (heptafluorobutanoyl pivaloylmethanato) praseodymiumを添加すると、VAcユニットの $-\text{CH}-$ スペクトルにおいて、4.7 Tesla ( $^1\text{H}$ : 200 MHz) 装置で測定される以上の分裂が観測され、これらの4本のピークに対し、連鎖および立体構造の相異に基づいて、次のように帰属される証明を行った。

$$F_1(A) = F_3(\text{Vc-VAc-Vc}) \quad (1)$$

$$F_1(B) = \sigma\sigma' F_3(\text{Vc-VAc-VAc}) \quad (2)$$

$$F_1(C) = (1-\sigma\sigma') F_3(\text{Vc-VAc-VAc}) + \sigma'^2 F_3(\text{VAc-VAc-VAc}) \quad (3)$$

$$F_1(D) = (1-\sigma'^2) F_3(\text{VAc-VAc-VAc}) \quad (4)$$

$$F_3: \text{Triad}, \sigma: \text{Coisotacticity (Vc-VAc)},$$

$$\sigma': \text{meso (VAc-VAc)}$$

(1)–(4)式を整理すると

$$(F_1(B) + F_1(C)) / F_1(B)$$

$$= [\sigma'^2 / (1-\sigma'^2)] F_1(D) / F_1(B) + 1 / \sigma\sigma' \quad (5)$$

(5)式の勾配、切片より $\sigma=0.42$ 、 $\sigma'=0.34$ の立体構造パラメーターが得られた。即ち、Vc-VAcの立体配置は若干cosyndiotactic、VAc-VAcについては、かなりracemicであることが明らかとなった。Vc-VP共重合体においても類似の結論が得られ、立体構造パラメーターとして、 $\sigma=0.39$ 、 $\sigma'=0.37$ の値が求められた。

第2部 Microstructure Analyses of Chloroprene and Methyl Methacrylate Copolymers by  $^1\text{H}$ -NMR with Lanthanide Shift Reagent

クロロプレン(CP)-メタクリル酸メチル(MMA)の重合触媒として、(a)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2-\text{VOCl}_3$ 、(b) Benzyl Peroxideを用いてマイクロ構造の比較を $^1\text{H}$ -NMRにより行った。 $-\text{OCH}_3$ 、 $\alpha\text{-CH}_3$ の分裂ピークに対して、Triad、Pentadの帰属が行われた。(a)、(b)触媒系において、前者が後者より交互性が高いことが明らかとなった。一方、(b)触媒を用い転化率10%以下の共重合体につき、Tris (dipivalomethanato) europiumを添加して $^1\text{H}$ -NMRを測定し重合機構の解析を行った。 $\alpha\text{-CH}_3$ スペクトルは6本に分裂し、MMAを中心とするPentad連鎖に帰属された。これらの連鎖分布より、重合機構は、一次マルコフ過程によくあてはまることが結論づけられた。

## 第3部 Microstructure Analyses of Ethylene-Vinyl Acetate Copolymers by NMR with Lanthanide Shift Reagent

エチレン(E)-酢酸ビニール(VAc)共重合体の $^1\text{H}$ -NMR測定に、Tris (heptafluorobutanoyl-pivaloylmethanato) europiumを併用した結果、VAcユニット中の $-\text{CH}-$ 、 $-\text{OCOCH}_3$ スペクトルにおいて、Triad分裂が観測された。これらの連鎖分布より重合機構が、ラン

ダムーベルヌーイ型であることが明らかとなった。一方,  $^{13}\text{C}$ -NMR 測定より, 共重体中に存在する,  $-\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $-\text{C}_4\text{H}_9$ ,  $-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$  ( $n \geq 5$ ) 分岐の定量法について検討した。結果として,  $\text{C}_2\text{H}_5$  分岐は, 主鎖1,000炭素当り5以内であるが, プチル以上の分岐は, VAc の増加と共に減少し,  $\text{C}_2\text{H}_5$  分岐と同程度になることが確認された。

#### 第4部 Microstructure Analyses of Poly (ethylene Glycols) and Poly (tetra ethylene Glycols) by $^1\text{H}$ -NMR with Lanthanide Shift Reagent

ポリエチレングリコール (PEG) とポリテトラエチレングリコールにおいて, Tris (heptafluorobutanoyl piva-

loylmethanato) europium を添加して,  $^1\text{H}$ -NMR スペクトルを測定すると, 末端基  $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ,  $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  を内部構造に帰属されるシグナルと分離可能となり, 各分子量の決定を末端法により行うことができた。又, PEG の内部構造, 即ち,  $-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{*}{\text{C}}\text{H}_2-\overset{*}{\text{C}}\text{H}_2-\text{O}-\text{CH}_2-(*)$ 印- $\text{CH}_2-$  に帰属される分裂ピークにおいて, 最低磁場ピークは, Trans-Gauche-Trans (TGT) 構造に起因することが明らかとなった。更に, 分子量が約1,500で TGT 構造が70%になり, この範囲内で分子量と, TGT 構造の間に linear な関係が見出された。