

2018 年度 修士論文

有機硼素と酸素を開始剤とするスチレンの重合

指導教員

杉本 隆一 教授

杉本研究室

1205016

成岡 佑輔

## はじめに

本論文は 2016 年 4 月から 2018 年 3 月まで、高知県公立大学法人高知工科大学大学院工学研究科基盤工学専攻物質生命システム工学コース 杉本研究室において、著者が行った研究について記したものである。

## 目次

|       |                               |
|-------|-------------------------------|
| 第一章   | 序論                            |
| 1-1   | 研究背景                          |
| 1-2   | 研究目的                          |
| 第二章   | 本論 (スチレンの重合-TBB を用いた)         |
| 2-1-1 | スチレンの塊状重合                     |
| 2-1-2 | スチレンの塊状重合(温度依存性の検討)           |
| 2-1-3 | スチレンの塊状重合 (モル濃度の検討)           |
| 2-2-1 | スチレンの溶液重合 (トルエン溶媒)            |
| 2-2-2 | スチレンの溶液重合 (トルエン溶媒) (温度依存性の検討) |
| 2-3-1 | スチレンの重合 (アセトン溶媒)              |
| 2-3-2 | スチレンの重合 (アセトン溶媒) (温度依存性の検討)   |
| 2-4-1 | スチレン重合 (THF 溶媒)               |
| 2-4-1 | スチレンの重合 (THF 溶媒) (温度依存性の検討)   |
| 2-5-1 | スチレン重合 (エタノール溶媒)              |
| 2-5-2 | スチレン重合 (エタノール溶媒) (温度依存性)      |
| 2-6-1 | スチレン溶液重合 (ブタノール)              |
| 2-7-1 | スチレン件濁重合 (水溶媒)                |
| 第三章   | 本論 (スチレンの重合-9-BBN を用いた)       |
| 3-1-1 | スチレン塊状重合                      |
| 3-2-1 | スチレン塊状重合(モル比の検討)              |
| 3-3-1 | スチレンの溶液重合(THF)                |
| 3-3-2 | スチレンの懸濁重合                     |
| 3-4-1 | スチレンの乳化重合 (TBB-モル比の検討)        |
| 3-4-2 | スチレンの乳化重合 (TBB-温度依存性)         |
| 3-4-3 | スチレンの乳化重合 (TBB-SDS の検討)       |

## 第四章 結論

## 第五章 実験の部

## 第六章 参考文献

## 第一章 序論

### 1-1. 研究背景

ホウ素は13族の元素で電気陰性度が低いものである。価電子が三個しかないため大半の化合物はオクテット則を満たさず不安定である。

単体の物理的性質は多形、非常に硬い耐火性の個体。融点が高く、低密度、電気伝導度は低い。半導体特性を示し、金属と非金属の性質を持つが、非金属元素として扱われる。

化学結合は共有結合性のものが多い。ホウ素は専ら原子価+3価をとる。原子価軌道の数よりも価電子数が1つ少ない。この電子不足を解消するために、ホウ素の化合物であるボランは3中心2電子結合の形成を行っている。H.C.Brownらによるヒドロホウ素化反応の発見の後、有機ホウ素化合物は有機合成の分野では様々な官能基の前駆体として活用されている。

ヒドロホウ素化反応の発見以後、有機ホウ素ポリマーの合成に至るまで30年あまりの年月を要した。これは有機ホウ素化合物の持つ空気に対する不安定さが、有機ホウ素系材料への関心を遠ざけていたためである。また、ボランはオレフィンのヒドロホウ素化反応にも使用される。 $2s$   $2p_x$   $2p_y$   $2p_z$  の4つのオービタルにかかわる共有結合に3つの電子しか供与できないので、電子対受容性ルイス酸)や多中心結合など、様々な性質を示す。また、酸素との親和力が大きく、ホウ酸塩やオキソ錯体の広範な化学が展開されている。有機ホウ素化合物では炭素側から金属側に電子が移動すると分極が緩和され、電子が均等に分布するのでラジカル開裂が起こりやすくなる。つまり、Cの置換基が電子供与基(ドナー)であれば、ラジカル開始剤になる。しかし、C上の置換基が電子吸引機なら、C上の電子が減少するので、MからCに電子が流れて、ラジカル開裂しにくくなり、安定になる。ゆえに一般的に有機ホウ素化合物は安定である。有機ホウ素化合物は1859年に有機亜鉛化合物とホウ酸エステルから合成されたのが最初の例である。不飽和炭化水素とジボランの反応も試みられたが反応収率が低く合成法にまで至らなかった。1956年オレフィンがエーテル系溶媒では低温で短時間に収率よくジボランと反応して有機ホウ素化合物が得られた。この酸化反応は立体保持で進行するため、過酸化水素のアニオンがホウ素を攻撃す

ることにより、アルキル基が電子対を持ったまま、転移する機構がある。有機ホウ素化合物は酸素による有機ホウ素化合物の酸化はラジカル機構で進行するため、立体選択性は損なわれる。例えば、1-メチルシクロペンテンのヒドロホウ素化-酸化を酸素で用いて行うと、炭素-ホウ素結合の立体が反転したアルコールがかなり複製する。

酸素酸化では、トリアルキルホウ素のうち最初の炭素ホウ素結合の開裂が速く、二番目、三番目の炭素ホウ素結合を切る速度は極端に低下する。

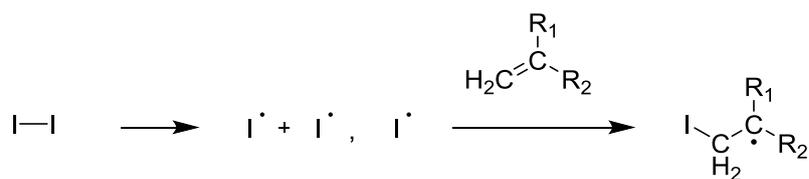
今回実験で用いた、炭素数4のブチル基を有するトリブチルボラン(TBB)ではブチル基が大きく立体障害のため二量体ができないため比較的不安定で、室温でも酸素と容易に反応し、緑色の炎を出し激しく燃焼するが、水中、有機溶媒中でも比較的安定である。遷移金属ボロン錯体はボロン基(-BR<sub>2</sub>)が金属に直接結合した化合物であり、ボロン錯体はホウ素上にπドナーをもつものが多い。トリブチルボランはルイス酸であり、40℃付近では空气中の酸素と反応して緑色に発火する。この酸素との反応の際に TBB はラジカルを作ることから、1957年に古川らによってビニルモノマーの重合開始剤として検討されたが、自然発火の危険もあり以降ラジカル重合開始剤としての研究はあまり進められていない。しかし加熱を前提とする従来の重合開始剤では、ラジカル反応性の制御がやや難しいが、室温でも酸素と反応してラジカルを生じる TBB は発火さえ防げれば低温でもラジカル反応が可能で効率的な開始剤となる可能性を持っている。

## 1-2. ラジカル重合

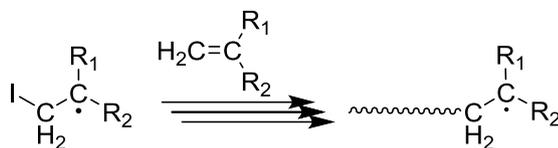
現在、ビニルモノマーの工業的な重合法は、高い汎用性と水等の極性溶媒に対する耐性の高さからラジカル重合法が一般的である。この重合法は、アゾ化合物や過氧化物等のラジカル開始剤を用いて重合を開始させる。ラジカル開始剤は、熱や光等で分解しラジカルを生成しモノマーを攻撃する(開始反応)、その後ラジカルを持ったモノマーがその高い反応性から速やかに新たなモノマーへの付加を連続的に起こすこと(生長反応)で高分子量のポリマーを生成する。一方で、生長種同士で再結合や不均化(停止反応)を起こすと共に溶媒やモノマー、ポリマーから水素原子を引き抜き、新たなラジカル種が生成する

(連鎖移動)反応を起こす(Scheme.1)。そのため、得られたポリマーは様々な分子量の混合物となり活性末端を持たない。ラジカル重合はモノマーの多様性から様々な分野へと応用が可能であるが、ポリマーの分子量、分子量分布、構造を精密に制御することは非常に困難である。

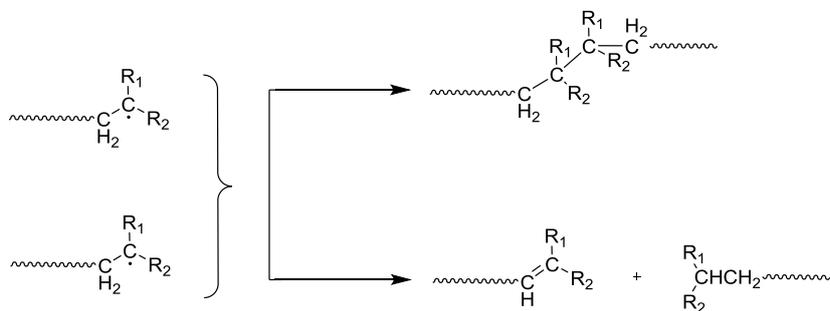
### ○開始反応



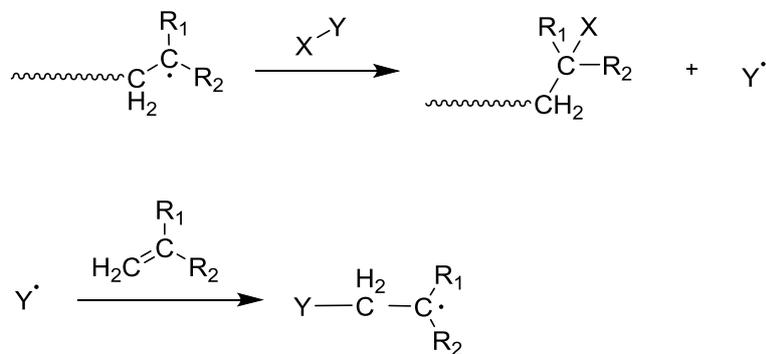
○生長反応



○停止反応



○連鎖移動反応



**Scheme 1** ラジカル重合機構

### 1-3 リビングラジカル重合

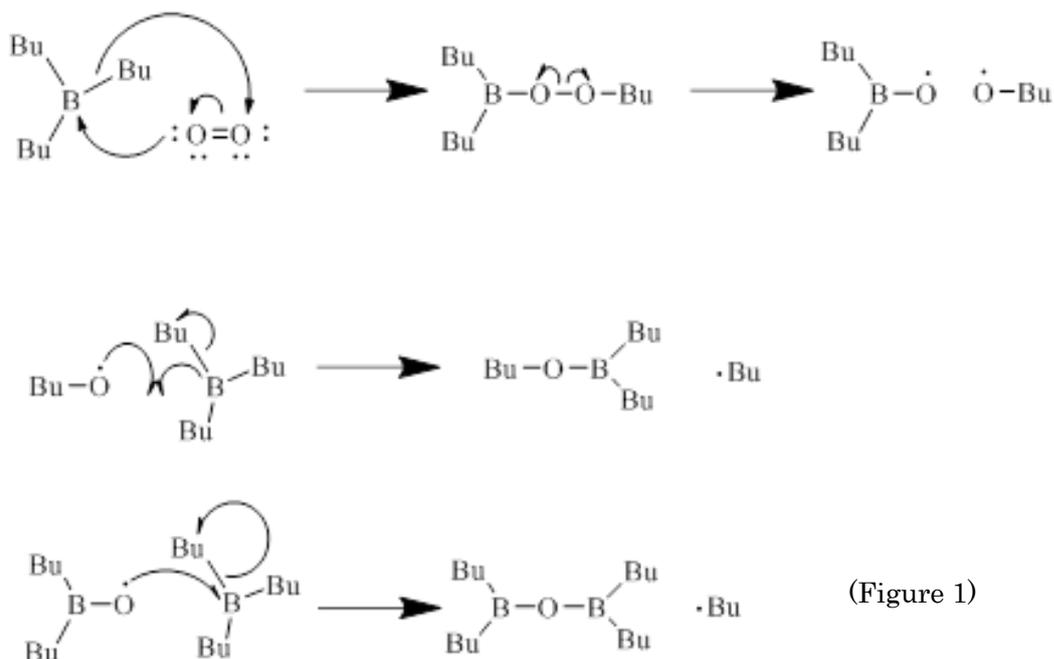
近年、ポリマーの分子量、分子量分布の制御や構造の制御が求められるようになってきた。そしてそれらを制御することが可能な重合法としてリビング重合法が注目され、盛んに研究されている。リビング重合とは、連鎖重合反応機構中でモノマーの消費後も活性種である成長末端が「生き続けている」特徴を持つ重合反応を指す。この重合法は、1) 分子量が均一なポリマーが得られる 2) 分子量と収率は比例関係になる 3) 活性末端を失わないため全モノマーを消費後、新たなモノマーを追加してもさらに成長反応が行われる等、通常のラジカル重合とは大きく異なる。リビングラジカル重

合は、ラジカル寿命の短さや再結合等の停止反応が起きることからポリマーの制御は難しいとされてきた。しかし、1990年代の半ばから安定なラジカルを形成する方法が発見され、大きく進展した。これまで知られているリビングラジカル重合は大きく以下の3つの方法に分けられる。

- (a) アルコキシアミン解離により発生するニトロキシドラジカル (TEMPO 等) を用いる方法
- (b) チオエステル類への可逆的付加開裂連鎖移動反応 (RAFT: reversible addition-fragmentation) によりラジカルを安定化する方法
- (c) ハロアルカンと遷移金属錯体触媒との可逆反応の中で、ハロゲン引き抜きと共にカルボラジカルを安定させる原子移動ラジカル重合 (ATRP: atom transfer radical polymerization)

リビングラジカル重合反応では、ポリマー鎖末端がラジカルを持った活性状態と、末端が共有結合でキャップされた休眠状態 (ドーマント種) の2つの状態をとることにより重合の制御が行われている。通常のラジカル重合では、活性末端が不安定であるため重合は一気に進行するがリビングラジカル重合では活性状態よりも休眠状態が優先され、末端へのモノマーの付加反応の度に休眠状態を起こすことになる。その結果、モノマーの付加はゆっくりと進み時間に比例して分子量が増加することになる。現在、工業化に至っているリビングラジカル重合の多くは、金属触媒を用いた原子移動ラジカル重合 (ATRP: atom transfer radical polymerization) である。得られるポリマーの制御に関しては十分であるが、触媒除去のコスト・触媒の高価さ・毒性の高さ等の課題があり、用途、普及の拡大を難しくしている。特に、触媒の除去は様々な除去方法が開発されているが、長い時間と廃棄物の発生を伴うためコストを増加させている。そのため、非金属の開始剤とより安価で簡便な重合プロセスが求められている。これらが実現すれば、ATRPが主流であった親水性の制御や接着性、ナノ粒子の修飾などをはじめとする多様な応用展開を可能とした表面修飾、バイオ系のブロック共重合による、生体適合性の付与によるドラッグデリバリー等への応用が期待される。

#### 1-4 トリブチルボラン (Figure.1)



(Figure 1)

トリブチルボランは水中、有機溶媒中で比較的安定である。

今回実験で用いた、炭素数4のブチル基を有するトリブチルボラン(TBB)ではブチル基が大きく立体障害のため二量体ができないため比較的不安定で、室温でも酸素と容易に反応し、緑色の炎を出し激しく燃焼するが、水中、有機溶媒中でも比較的安定である。

TBBなどの有機ホウ素化合物 (R<sub>3</sub>B); R =アルキル基)は酸素共存では低温でラジカル重合開始剤として作用することから1957年に古川らによってビニルモノマーの重合開始剤として検討されたが、自然発火の危険もあり以降研究はあまり進められていなかった。

しかし加熱を前提とする従来の重合開始剤では、ラジカル反応性がラジカル反応性の制御がやや難しいが、室温でも酸素と反応してラジカルを生じるTBBは発火さえ防げれば低温でもラジカル反応が可能で性を制御しやすく高分子量のポリマーを得る効率的な開始剤となる可能性を持っている。この開始剤系は低温(室温~78℃)でも有効な開始剤系であるため立体制御が可能であることが報告されている。Fig 1に示したようにTBBは酸素と反応して過酸化物となり、さらに未反応TBBと反応してラジカルを生成するものと考えられている、

#### 1-5 9-ボラビシクロ[3.3.1]ノナン (Figure.2)

9-ボラビシクロ[3.3.1]ノナン (9-BBN) は、1,5-シクロオクタジエンへのボランの付加反応によって合成される。9-BBN (それ自体は二量体として存在する) は、固体またはエー

テルあるいはテトラヒドロフラン (THF) 溶液として市販されている (Figure 2)。これらの溶液中で 9-BBN は、エーテルの酸素を介して配位する形で存在している。そして、ホウ素は 8 電子則を満足させている。また 9-BBN は一般的にアルケンから位置選択的にアルコールを得るためのヒドロホウ素化-酸化反応の内、ヒドロホウ素化反応において用いられる試薬として知られている。9-BBN のヒドロホウ素化 (Scheme.2) は、B-H 結合がアルケンの  $\pi$  結合に付加する反応である。 $\pi$  結合には、電子が豊富に存在する一方でホウ素は電子不足である。そのため、Lewis 酸 - 塩基複合体が生成し、電子密度はアルケンからホウ素原子の方へ移る。続いて、水素の 1 つが 4 中心遷移状態を経由してアルケン炭素の 1 つに移る。ホウ素は、もう一方の炭素と結合する。その結果、ホウ素がアルキル化される求電子付加反応が完了し、アルキル-9-BBN が与えられる。また、9-BBN はヒドロホウ素化反応において非常に高い位置選択性を示す。それは、分子構造内にビシクロを有するためホウ素が立体障害のより小さい炭素と結合するからである。

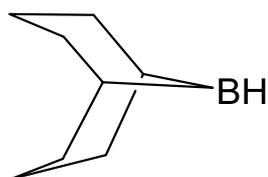


Figure.1

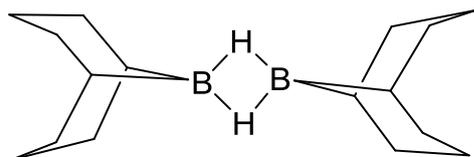


Figure.2

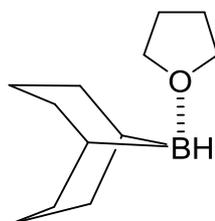
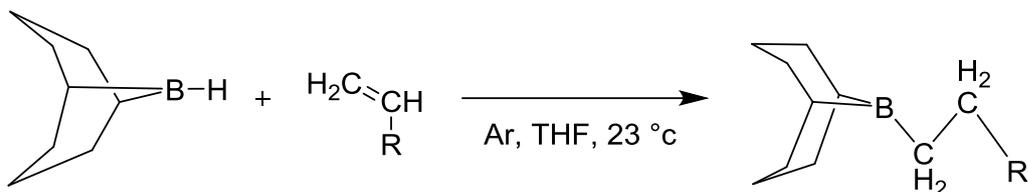


Figure.3



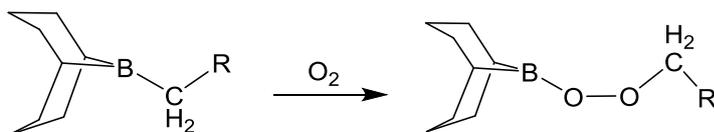
Scheme.2

#### 1-4 Alkyl-9-BBN と先行研究

T. C. Chung, W. Janvikul, and H. L Lu は、アルキル-9-BBN をラジカル開始剤として使用し、種々のビニルモノマーを酸素を後添加することによって、アルキル-9-BBN を酸化してビニルモノマーを重合する研究において、重合反応機構にリビングラジカル性を見出し、その技術を報告している。アルキル-9-BBN を開始剤として用いた場合の重合反応機構を以下に示す。

##### (a) 酸素の付加

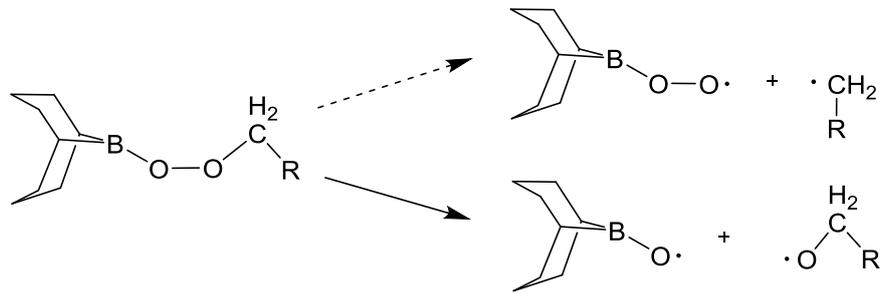
ヒドロホウ素化によって生成されたアルキル-9-BBN は、酸素と反応することでパーオキシサイドを生成する。この時、パーオキシボラン (-B-O-O-C-) を生成するために直鎖のアルキル基との C-B 結合で酸化反応が優先的に起こる (Scheme 3)。なぜなら、安定した 2 重椅子型構造を崩し、ビシクロの C-B 結合に酸素を挿入する場合、不利な環歪みが増加するからである。また、同じアルキルホウ素化合物であるトリブチルボラン (TBB) 等と比較して、酸化反応点が少ないため発生するラジカルの濃度が低く保たれることも期待される。



Scheme.3

##### (b) -O-O-の分解反応

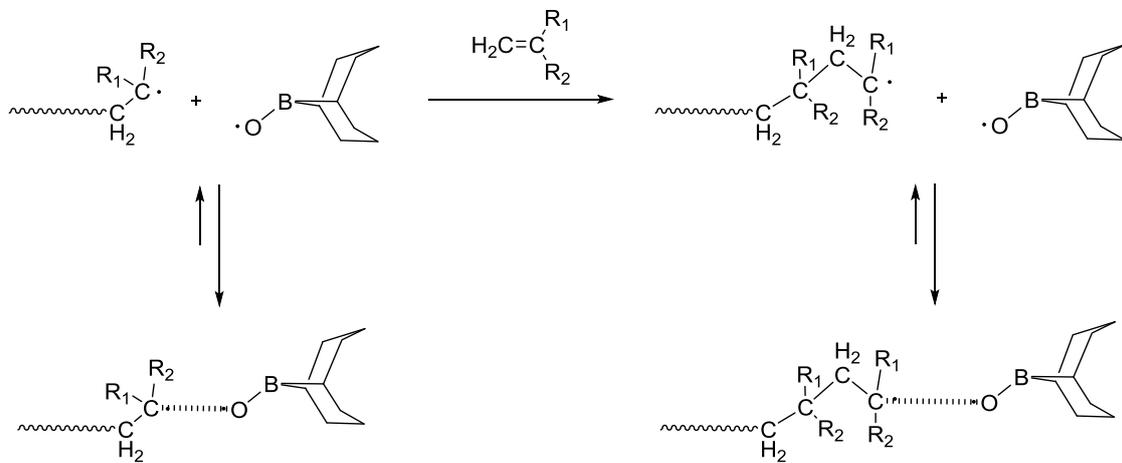
パーオキシボランは、ラジカル開始剤によく用いられる過酸化ベンゾイルとは違い、室温でパーオキシサイドの分解反応が進行する。この-O-O-の開裂を考えると、不均一な開裂も考えられるが、得られる生成物である R<sub>2</sub>-B-O・はホウ素（オクテット則を満たしてないので求電子的である）の空の P 軌道へ電子密度の逆供与によって比較的安定化されるため-O-O-のホモリシス開裂が優先的に起こる。(Scheme.4)



Scheme.4

(c) 生成したラジカルについて

-O-O-のホモリシス開裂によって得られる生成物は、アルコキシラジカル( $\cdot\text{O-R}$ )とホウ素ラジカル( $\text{R}_2\text{-B-O}\cdot$ )である。アルコキシラジカル( $\cdot\text{O-R}$ )は、反応性が高いため通常のラジカル開始剤同様、ビニルモノマーの二重結合と反応し重合を開始させる。一方、ホウ素ラジカル( $\text{R}_2\text{-B-O}\cdot$ )はリビングラジカル重合に不可欠な休眠種（ドーマント種）をポリマーの生長鎖活性末端との間で弱い可逆的な共有結合を形成する。(Scheme.5) その結果、2つの生長鎖間での2分子停止反応と連鎖移動反応を最小限化する。



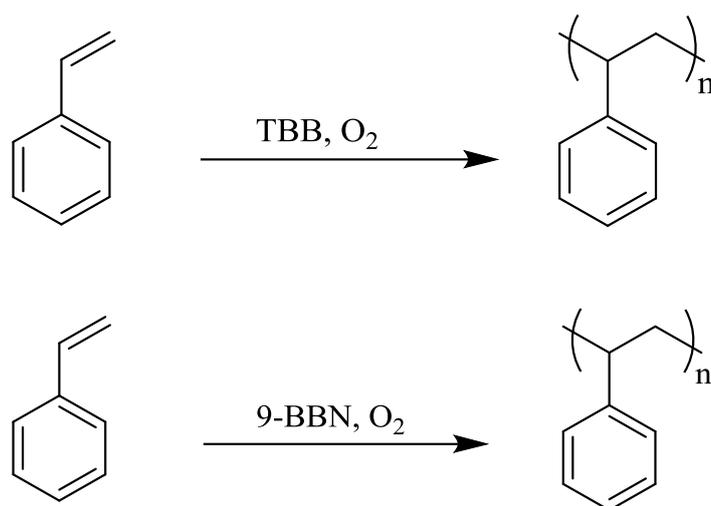
Scheme.5

## 第二章 本論

### 2-1 研究目的

高分子材料を製造する上で、高分子の分子量と分子量分布は物性に大きな影響を与える

ため、精密に制御することが求められている。リビングラジカル重合は、これらを制御する非常に有効な重合法として注目されている。しかし、多くのリビングラジカル重合では金属触媒が使用されており、触媒の除去・環境への負荷・コスト面で課題が多い。非金属であるトリブチルボラン(TBB)、アルキル-9-ボラビシクロ[3.3.1]ノナンは、微量の酸素を反応させるとラジカル開始剤として作用し、ビニルモノマーがリビングラジカル重合することが報告されている。本研究では、トリブチルボラン及び9-ボラビシクロ[3.3.1]ノナンを用い、ビニルモノマーとしてスチレンを用いて、種々の重合条件下でこれらの開始剤がどのような重合挙動を示すのかを詳細に検討すると共に、リビング性を発現させることが可能かどうかを確認することを目的として検討を行った。(Scheme.6)



Scheme.6

#### ■重合方法について

本研究の重合では、有機ホウ素化合物としてトリブチルボラン(TBB)と alkyl-9-BBN を開始剤として、まず 2 ロナスプラスコに溶媒を入れ、ビニルモノマーを加えてから最後にトリブチルボラン (トルエン溶媒) を滴下する。アルキル-9-BBN 系ではラジカル開始剤となるヒドロホウ素化反応後のアルキル-9-BBN を単離せずに、反応系内でヒドロホウ素化と酸化、開裂によるラジカル生成を 1 つのフラスコで行う。また、ラジカル生成に必要な微量の酸素としてビニルモノマーと溶媒の溶存酸素を利用する。ワンポットでの重合

は開始剤の単離精製を行わないだけでなく、反応容器を1つで重合を進行させるため、プロセスが簡略化される。単離、精製のプロセスは、溶媒を使用するため、廃棄物が生じると共に、時間と労力もかかる作業であるため、コストや環境面の観点からもワンポット化は有用である。また、単離精製プロセスでは生成物の収率の低下を招くこともあるため、大きなメリットとなる。

本研究においては下記のように重合条件を変化させた検討を行った。

#### ①温度依存性の検討

温度依存性の検討では、同一溶媒での温度による重合結果を比較し、影響を分析することで、高温、低温いずれにおいても重合が可能かどうかの確認を行った。

#### ②溶媒効果の検討

溶媒効果の検討では、極性の異なる溶媒を用いて重合したときの重合性を比較し、その溶媒による高重合度や分子量分布、収率など重合性に及ぼす溶媒の影響を検討した。

#### ③乳化重合における乳化剤の添加量の検討

乳化重合における乳化剤の検討では乳化重合においてはミセル濃度が重合状況に大きく影響するために乳化剤の量を変化させて重合状態の挙動を確認した。

#### ④重合における攪拌スピードの検討

重合における攪拌スピードは乳化重合においてはミセル形成において重要な役割を担うので、攪拌スピードによりどのような粒子形状を収率分子量に変化があるのかを確かめた。

#### ⑤重合活性の検討

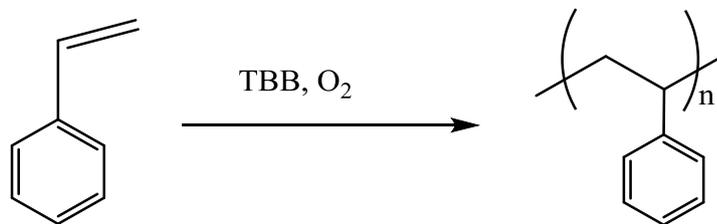
温度、乳化剤の量によりスチレンとアルキルホウ素の重合は大きく変化した。その変化具合の重合挙動を検討した。

スチレンモノマーの製造方法は工業的に最も多く用いられているものとして、エチルベンゼンを脱水素する方法である。専ら重合用のモノマーとして利用される。なか

でも主に合成樹脂原料としての利用が大部分であり、ポリスチレン (PS) を始めとして、ハイインパクトポリスチレン (HIPS)、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン (ABS)などが製造されている。ポリスチレンは加工しやすく、加工性が高いため、電気製品、雑貨、食品容器など幅広い用途に使用されている。また、発泡ポリスチレンは断熱性が必要な用途に用いられ、省エネルギーに貢献している。優れた物性を持つポリスチレンは分子量と共に分子量分布の制御されたポリマーの合成が期待されており、リビング重合に関して言えば本格的な生産技術が開発されておらず、リビングラジカル重合技術の確立が望まれている。

### 2-1-1 スチレンの塊状重合

アルゴン雰囲気下 23 °C で試験管にシリカゲルで脱水したスチレンを加えトリブチルボラン(TBB)を滴下しバルクの状態で重合を開始させた。(Scheme.1) また攪拌速度は 300rpm であった。モル比は Styrene : TBB= 300 : 1 とした。反応時間は、1,2,24,48 時間でそれぞれ反応終了後にメタノール沈殿により反応を停止させた。得られたポリマーは GPC で数平均分子量・重量平均分子量・分子量分布を測定した。測定結果をそれぞれ Table.1 に示す。Table.2 は同様の条件下の実験を再度行った結果である。



Scheme.1

Table.1 スチレンの溶液 (塊状) 重合の GPC 結果

| Entry | Time [h] | Mn   | Mw   | PDI | Yield [%] |
|-------|----------|------|------|-----|-----------|
| 1     | 1        | 1100 | 3520 | 3.2 | 11        |
| 2     | 12       | 1000 | 3300 | 3.3 | 23        |
| 3     | 24       | 1000 | 2800 | 2.8 | 47        |
| 4     | 48       | 1100 | 3300 | 3   | 58        |

Table.2 スチレンの溶液（塊状）重合の GPC 結果

| Entry | Time [h] | Mn   | Mw   | PDI | Yield [%] |
|-------|----------|------|------|-----|-----------|
| 5     | 1        | 1100 | 1400 | 1.4 | 6         |
| 6     | 2        | 1200 | 2600 | 2.2 | 19        |
| 7     | 18       | 1800 | 5100 | 2.8 | 20        |
| 8     | 24       | 3000 | 5500 | 1.8 | 29        |

<結果・考察>

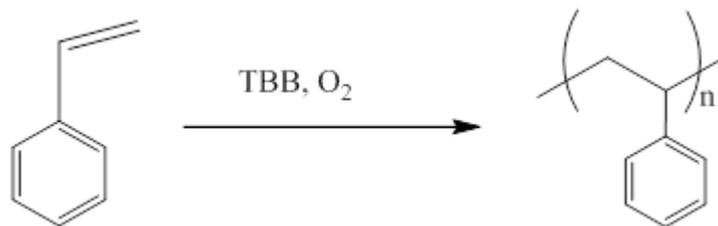
23℃でのスチレンの塊状重合では短時間の重合では比較的低分子量体が得られ、長時間の反応で溶液の粘度が上昇し、収率もそれに伴い増加した。

時間経過により多少分子量が増大していくことが確認できた。

Table.1 Table.2 では同様の条件下で実験を行ったが若干収率、分子量に差があったことから溶存中の酸素が影響していたのではないかと考察した。

### 2-1-1 スチレンの塊状重合(温度依存性の検討)

アルゴン雰囲気下 23 °C で試験管にシリカゲルで脱水したスチレンを加え、オイルヒーターを用いて温度を昇温し目的温度達成後（40 °C）（80 °C）トリブチルボラン(TBB)を滴下しバルクの状態で重合を開始させた。(Scheme.2) また攪拌速度は 300rpm であった。モル比は Styrene : TBB= 300 : 1 とした。反応時間は、1,2,24,48 時間でそれぞれメタノール沈殿により反応を停止させた。得られたポリマーは GPC で数平均分子量・重量平均分子量・分子量分布を測定した。測定結果をそれぞれ Table.3(40 °C) Table.4 (80 °C) Table.5(80 °C) Table.6(0 °C)に示す。



Scheme.2

Table.3 スチレンの溶液（塊状）重合の GPC 結果 50 °C

| Entry | Time [h] | Mn   | Mw   | PDI | Yield [%] |
|-------|----------|------|------|-----|-----------|
| 1     | 1        | 2100 | 3400 | 1.6 | 18        |
| 2     | 12       | 1900 | 4100 | 2.2 | 24        |
| 3     | 24       | 2300 | 5300 | 2.3 | 32        |
| 4     | 48       | 3000 | 5400 | 1.8 | 58        |

Table.4 スチレンの溶液（塊状）重合の GPC 結果 80 °C

| Entry | Time [h] | Mn   | Mw   | PDI | Yield [%] |
|-------|----------|------|------|-----|-----------|
| 5     | 1        | 1100 | 3520 | 3.2 | 51        |
| 6     | 12       | 1000 | 3300 | 3.3 | 83        |
| 7     | 24       | 1000 | 2800 | 2.8 | 87        |
| 8     | 48       | 1100 | 3300 | 3   | 98        |

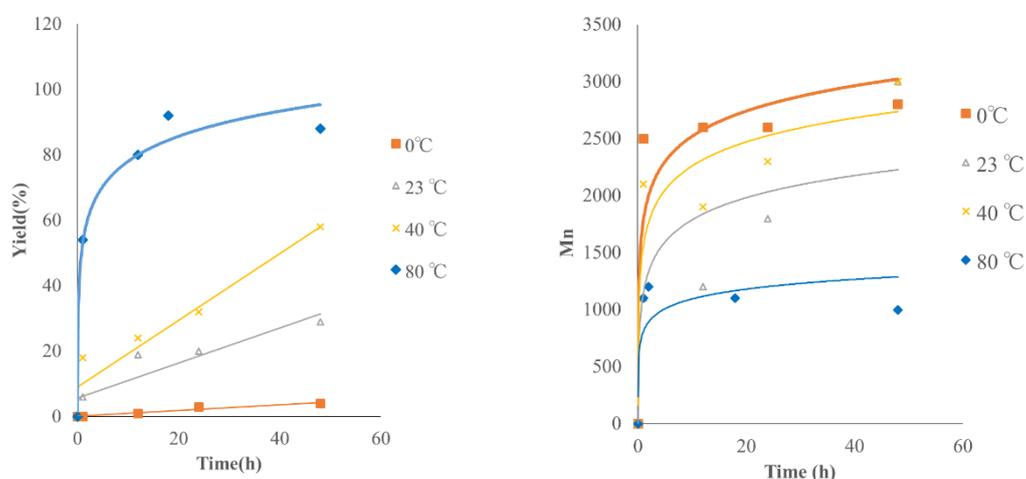
Table.5 スチレンの溶液（塊状）重合の GPC 結果 80 °C

| Entry | Time[h] | Mn   | Mw   | PDI | Yield[%] |
|-------|---------|------|------|-----|----------|
| 5     | 1       | 1000 | 5600 | 5.6 | 64       |
| 6     | 2       | 1000 | 5100 | 5.1 | 80       |
| 7     | 18      | 1000 | 5700 | 5.7 | 92       |
| 8     | 24      | 1100 | 6200 | 6.2 | 83       |

Table.6 スチレンの溶液（塊状）重合の GPC 結果 0 °C

| Entry | Time[h] | Mn   | Mw   | PDI | Yield[%] |
|-------|---------|------|------|-----|----------|
| 1     | 1       | 2500 | 6000 | 2.1 | 1        |
| 2     | 12      | 2600 | 6000 | 2.3 | 1        |
| 3     | 24      | 2600 | 6100 | 2.4 | 3        |
| 4     | 48      | 2800 | 6700 | 2.4 | 4        |

<結果・考察>

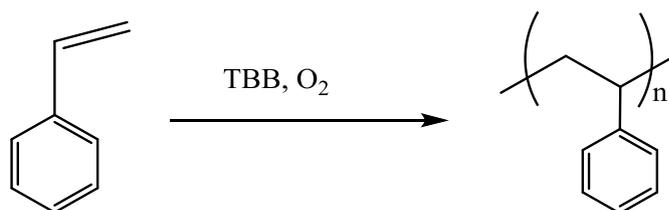


一方、80 °Cで重合したときは短時間で粘度が大きくなり、収率は2時間で80 %まで上昇した。分子量は数平均分子量が約 1000 であったが重量平均分子量は約 5500 となり、分子量分布が5以上となっていた。23 °Cでのスチレンの塊状重合では分子量分布が約 2.0であったことから80 °Cの塊状重合では、反応速度が速く、除熱が不十分となり、一部熱重合が起こっていたものと考えられる。80°Cの条件では同様の実験を2回行ったが分子量分布に変化があった。

2-1-2 スチレンの塊状重合(モル濃度の検討)

アルゴン雰囲気下 23 °C で試験管にシリカゲルで脱水したスチレンを加えトリブチルボラン(TBB)を滴下しバルクの状態で重合を開始させた。(Scheme 3) また攪拌速度は 300rpm であった。モル比は Styrene : TBB = X : 1 とした。反応時間は、1,2,24,48 時間でそれぞれメタノール沈殿により反応を停止させた。得られたポリマーは GPC で数平均分子量・重量平均分子量・分子量分布を測定した。測定結果をそれぞれ Table.7(Styrene : TBB = 50 : 1) Table.8(Styrene : TBB = 100 : 1) Table.9(Styrene : TBB = 300 : 1) に示す。

トルエン溶媒にて希釈したトリブチルボランとスチレンの重合 (Scheme.3 )



Scheme.3

Table.7 スチレンの溶液 (塊状) 重合の GPC 結果 モル比 50 : 1

| Entry | Time[h] | Mn   | Mw   | PDI | Yield[%] |
|-------|---------|------|------|-----|----------|
| 5     | 1       | 1100 | 3520 | 3.2 | 11       |
| 6     | 12      | 1000 | 3300 | 3.3 | 23       |
| 7     | 24      | 1000 | 2800 | 2.8 | 47       |
| 8     | 48      | 1100 | 3300 | 3   | 58       |

Table.8 スチレンの溶液 (塊状) 重合の GPC 結果 モル比 100 : 1

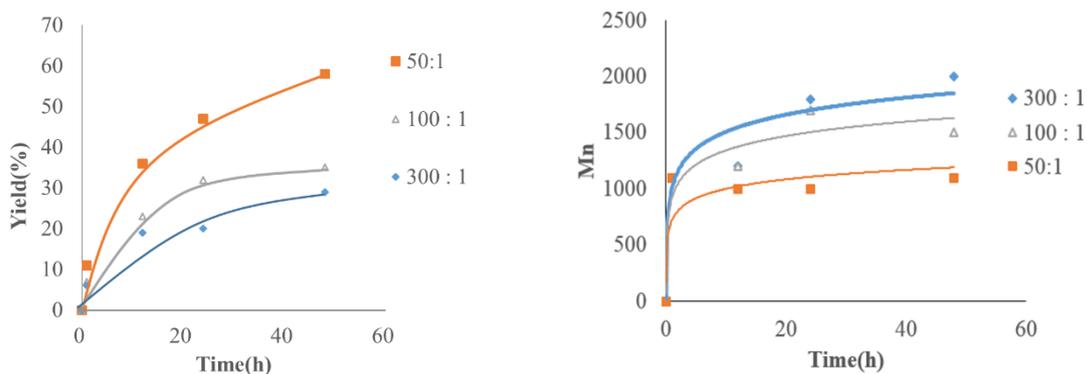
| Entry | Time[h] | Mn   | Mw   | PDI | Yield[%] |
|-------|---------|------|------|-----|----------|
| 5     | 1       | 1100 | 2000 | 1.8 | 7        |
| 6     | 12      | 1200 | 2700 | 2.3 | 23       |
| 7     | 24      | 1700 | 4400 | 2.6 | 32       |

|   |    |      |      |     |    |
|---|----|------|------|-----|----|
| 8 | 48 | 1500 | 2900 | 1.9 | 35 |
|---|----|------|------|-----|----|

Table.9 スチレンの溶液（塊状）重合の GPC 結果 モル比 300 : 1

| Entry | Time[h] | Mn   | Mw   | PDI | Yield[%] |
|-------|---------|------|------|-----|----------|
| 5     | 1       | 1100 | 1400 | 1.3 | 6        |
| 6     | 12      | 1200 | 2600 | 2.2 | 19       |
| 7     | 24      | 1800 | 5100 | 2.8 | 20       |
| 8     | 48      | 2000 | 5500 | 2.8 | 29       |

<結果・考察>



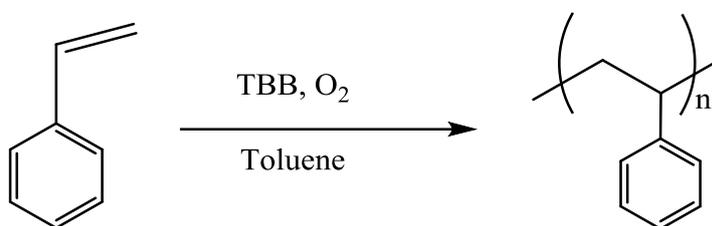
モノマー比を変えた塊状重合では 50 : 1 における条件下の収率が最も大きくなり、分子量においては 300 : 1 が分子量の増大が多少確認された結果であった。

有機ホウ素化合物を用いたスチレンのラジカル重合においてはモノマー濃度を大きくすること分子量が増大し、収率が低下したことから分子量、収率はモノマー濃度に依存することが分かった。

## 2-2-1 スチレンの重合（トルエン溶媒）

アルゴン雰囲気下、23 °Cで試験管に重合禁止剤を取り除いたスチレンをトルエン溶媒に加えてラジカル開始剤としてトリブチルボランを用いスチレンの溶液重合を行った。(Scheme.4)モル比は Styrene : TBB = 300 : 1 とした。反応時間は 1,2,18,24 時間ごとにメタノール沈殿により反応を停止させた。

得られたポリマーは GPC で数平均分子量・重量平均分子量・分子量分布を測定した。同様の実験を 2 回行った。測定結果を Table.10 Table.11 に示す。23 °Cにおいては短時間での重合が進行した。



Scheme 4

Table.10 スチレンの溶液（トルエン）重合の GPC 結果 23 °C

| Entry | Time[h] | Mn   | Mw    | PDI | Yield[%] |
|-------|---------|------|-------|-----|----------|
| 1     | 1       | 2900 | 7500  | 2.5 | 13       |
| 2     | 2       | 3300 | 10000 | 3.1 | 14       |
| 3     | 18      | 5400 | 14000 | 2.6 | 28       |
| 4     | 24      | 6600 | 15000 | 2.3 | 33       |

Table.11 スチレンの溶液（トルエン）重合の GPC 結果 23 °C

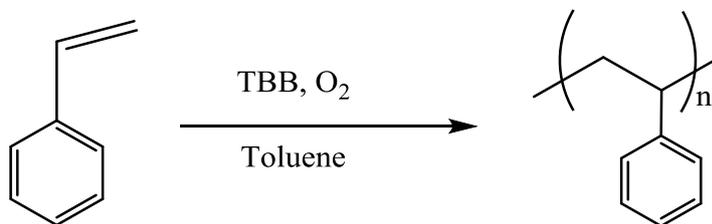
| Entry | Time[h] | Mn   | Mw   | PDI | Yield[%] |
|-------|---------|------|------|-----|----------|
| 1     | 1       | 2800 | 7500 | 2.6 | 13       |
| 2     | 12      | 2600 | 7800 | 3   | 24       |
| 3     | 24      | 3000 | 8600 | 2.8 | 38       |
| 4     | 48      | 3300 | 8700 | 2.6 | 42       |

<結果・考察>

溶媒にトルエンを用いてトリブチルボランによるスチレンの溶液重合を行った。反応時間ごとにメタノール沈殿により反応を停止させた。23 °Cにおいては短時間での重合が進行し、GPC 測定の結果得られた分子量は塊状重合に比べて分子量は増大した。実験の度に収率と分子量に変化が見られた。トルエン溶媒を用いたときも塊状重合と同様に酸素の影響があったと考えられる。

2-2-2 スチレンの重合（トルエン溶媒）温度依存性

アルゴン雰囲気下、23 °Cで試験管に重合禁止剤を取り除いたスチレンをトルエン溶媒に加えてオイルバスを用いて温度を 80°Cまで昇温しラジカル開始剤としてトリブチルボランを用いスチレンの溶液重合を行った。(Scheme.5)モル比は Styrene : TBB = 300 : 1 とした。反応時間は 1,2,18,24 時間ごとにメタノール沈殿により反応を停止させた。得られたポリマーは GPC で数平均分子量・重量平均分子量・分子量分布を測定した。測定結果を Table11 に示す。



Scheme.5

Table.12 スチレンの溶液（トルエン）重合の GPC 結果 80 °C

| Entry | Time[h] | Mn   | Mw   | PDI | Yield[%] |
|-------|---------|------|------|-----|----------|
| 1     | 1       | 3100 | 6800 | 2.2 | 28       |
| 2     | 2       | 2800 | 5500 | 1.9 | 23       |
| 3     | 18      | 4200 | 9800 | 2.3 | 61       |
| 4     | 24      | 4900 | 9700 | 1.9 | 91       |

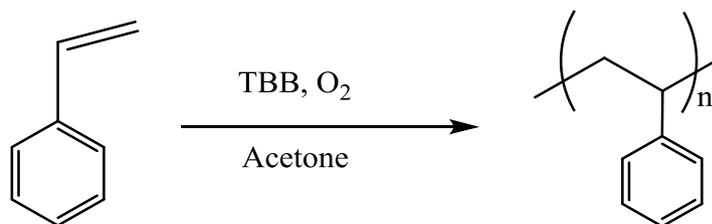
<結果・考察>

23°Cにおける塊状重合に比べて収率は増大した。

80 °Cに温度を上昇させて行った重合では収率は重合活性が大きかったために急激に増加し、分子量も大きな分子量のものが得られたが、23 °C重合に比べて低分子量の傾向があった。これは連鎖移動反応、停止反応の温度が高いことにより促進されたため23°C条件下よりも分子量が下がったと考えられる。

### 2-3-1 スチレンの重合 (アセトン溶媒)

アルゴン雰囲気下、23 °Cで試験管に重合禁止剤を取り除いたスチレンをアセトン溶媒に加えてラジカル開始剤としてトリブチルボランを用いスチレンの溶液重合を行った。モル比は styrene : TBB = 300 : 1 とした。(Scheme.7)反応時間は 1,2,18,24 時間ごとにメタノール沈殿により反応を停止させた。得られたポリマーは GPC で数平均分子量・重量平均分子量・分子量分布を測定した。測定結果を Table.13 に示す。



Scheme.7

Table.13 スチレンの溶液 (アセトン) GPC 結果 23 °C

| Entry | Time[h] | Mn    | Mw    | PDI | Yield[%] |
|-------|---------|-------|-------|-----|----------|
| 1     | 1       | ---   | ---   | --- | 0        |
| 2     | 2       | ---   | ---   | --- | 0        |
| 3     | 18      | 15000 | 27000 | 1.8 | 18       |
| 4     | 24      | 23000 | 48000 | 2.1 | 21       |

#### <結果・考察>

アセトン溶媒を用いた溶液重合も、同様にスチレンにトリブチルボランを加えて重合を開

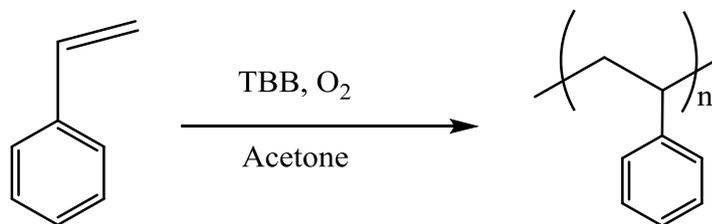
始し、1、2、18、24 時間ごとにメタノール沈殿により反応を停止させた。

23 °Cのアセトン溶媒を用いた溶液重合では短時間重合では重合せず、18 時間の時点で18%の収率で重合体を得られた。しかし得られた重合体の分子量はトルエン重合に比べて増大した。

また 80 °Cでの重合ではトルエン溶液重合に比べて収率はやや低かったが、分子量はトルエン溶液重合の時よりも大きな分子量の重合体を得られた。

### 2-3-2 スチレンの重合（アセトン溶媒）温度依存性

アルゴン雰囲気下、23 °Cで試験管に重合禁止剤を取り除いたスチレンをアセトン溶媒に加えてオイルバスを用いて温度を 80°Cまで昇温しラジカル開始剤としてトリブチルボランを用いスチレンの溶液重合を行った。モル比は Styrene : TBB = 300 : 1 とした。(Scheme.8)反応時間は 1,2,18,24 時間ごとにメタノール沈殿により反応を停止させた。得られたポリマーは GPC で数平均分子量・重量平均分子量・分子量分布を測定した。測定結果を Table 14 に示す。



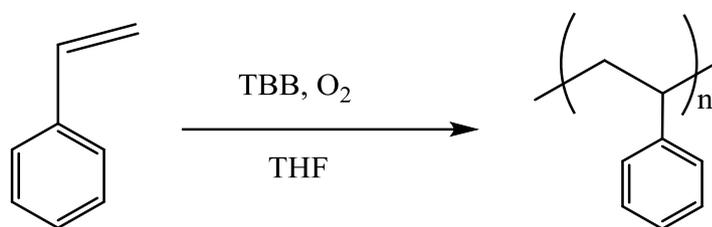
Scheme.8

Table.14 スチレンの溶液（アセトン）重合の GPC 結果 80 °C

| Entry | Time[h] | Mn    | Mw    | PDI | Yield[%] |
|-------|---------|-------|-------|-----|----------|
| 1     | 1       | 6100  | 16000 | 2.6 | 10       |
| 2     | 2       | 6600  | 20000 | 3.2 | 14       |
| 3     | 18      | 16000 | 41000 | 2.6 | 46       |
| 4     | 24      | 18000 | 48000 | 2.7 | 58       |

### 2-4-1 スチレン重合 (THF 溶媒)

アルゴン雰囲気下、23 °Cで試験管に重合禁止剤を取り除いたスチレンを THF 溶媒に加えてラジカル開始剤としてトリブチルボランを用いスチレンの溶液重合を行った。モル比は styrene : TBB = 300 : 1 とした。(Scheme.9)反応時間は 1,2,18,24 時間ごとにメタノール沈殿により反応を停止させた。得られたポリマーは GPC で数平均分子量・重量平均分子量・分子量分布を測定した。同様の実験を 2 回行った。測定結果を Table 15、Table.16 に示す。



Scheme.9

Table.15 スチレンの溶液 (THF) 重合の GPC 結果 23 °C

| Entry | Time[h] | Mn    | Mw    | PDI | Yield[%] |
|-------|---------|-------|-------|-----|----------|
| 1     | 1       | --    | --    | --  | 0        |
| 2     | 2       | 15000 | 31000 | 2.1 | 8        |
| 3     | 18      | 20000 | 59000 | 2.9 | 16       |
| 4     | 24      | 22000 | 59000 | 2.7 | 18       |

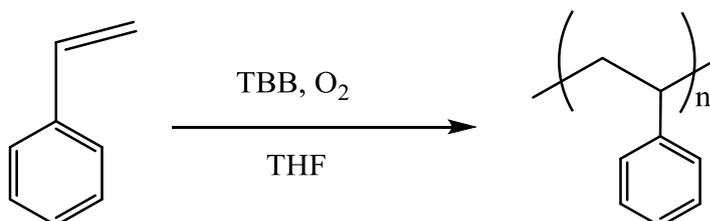
Table.16 スチレンの溶液 (THF) 重合の GPC 結果 23 °C

| Entry | Time[h] | Mn    | Mw    | PDI | Yield[%] |
|-------|---------|-------|-------|-----|----------|
| 1     | 1       | 13000 | 31000 | 2.2 | 1        |

|   |    |       |       |     |    |
|---|----|-------|-------|-----|----|
| 2 | 12 | 15000 | 31000 | 2.1 | 10 |
| 3 | 24 | 20000 | 59000 | 2.9 | 14 |
| 4 | 48 | 22000 | 59000 | 2.7 | 21 |

### 2-3-2 スチレンの重合 (THF 溶媒) 温度依存性

アルゴン雰囲気下、23 °Cで試験管に重合禁止剤を取り除いたスチレンを THF 溶媒に加えてオイルバスを用いて温度を 80°Cまで昇温しラジカル開始剤としてトリブチルボランを用いスチレンの溶液重合を行った。モル比は styrene : TBB = 300 : 1 とした。(Scheme.10)反応時間は 1,2,18,24 時間ごとにメタノール沈殿により反応を停止させた。得られたポリマーは GPC で数平均分子量・重量平均分子量・分子量分布を測定した。測定結果を Table 17 に示す。



Scheme.10

Table.17 スチレンの溶液 (THF) 重合の GPC 結果 80 °C

| Entry | Time[h] | Mn    | Mw    | PDI | Yield[%] |
|-------|---------|-------|-------|-----|----------|
| 1     | 1       | 10000 | 17000 | 1.7 | 12       |
| 2     | 2       | 15000 | 19000 | 1.3 | 14       |
| 3     | 18      | 21000 | 26000 | 1.2 | 41       |
| 4     | 24      | 22000 | 38000 | 1.3 | 63       |

#### <結果・考察>

23 °Cの THF 溶媒を用いた溶液重合では1時間における重合では重合せず、18 時間の時点で 16%の収率で重合体を得られた。しかし得られた重合体の分子量はトルエン重合に比べて増大した。

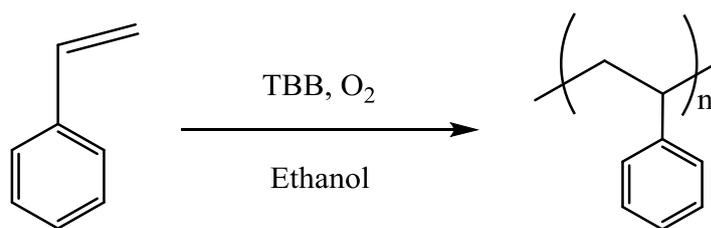
また 80 °Cでの重合ではトルエン溶液重合に比べて収率はやや低かったが、分子量はト

ルエン溶液重合の時よりも大きな分子量の重合体を得られた。

#### 2-4-1 スチレン重合 (エタノール溶媒)

アルゴン雰囲気下、23 °Cで試験管に重合禁止剤を取り除いたスチレンをエタノール溶媒に加えてラジカル開始剤としてトリブチルボランを用いスチレンの溶液重合を行った。モル比は styrene : TBB = 300 : 1 とした。(Scheme.11)反応時間は 1,2,18,24 時間ごとにメタノール沈殿により反応を停止させた。

得られたポリマーは GPC で数平均分子量・重量平均分子量・分子量分布を測定した。測定結果を Table18 に示す。23 °Cにおいては重合体を確認することが出来なかった。



Scheme.11

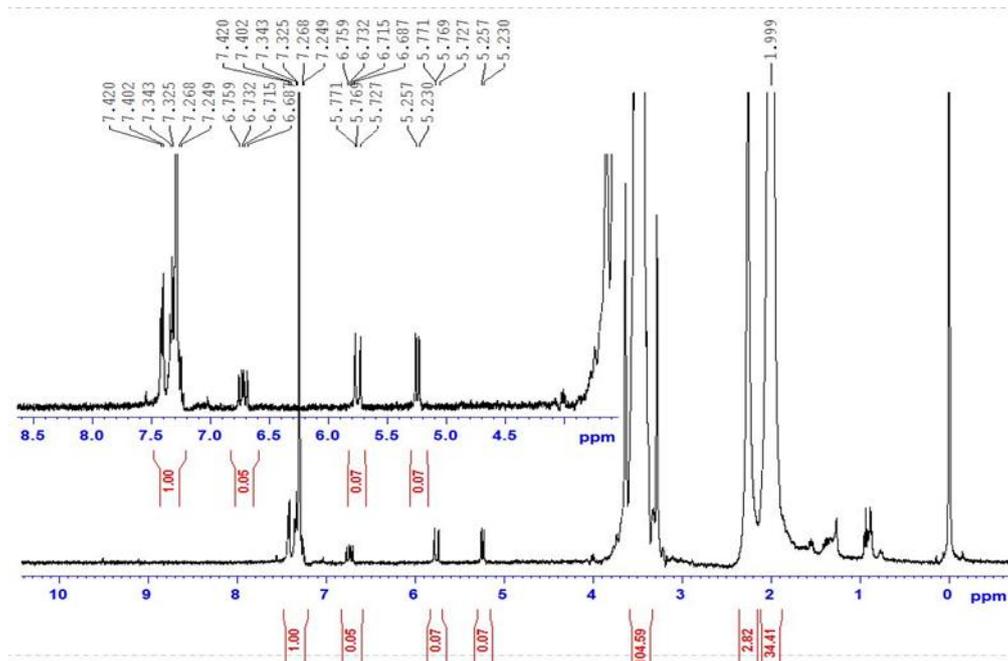
Table.18 スチレンの溶液 (エタノール) 重合の GPC 結果 23 °C

| Entry | Time[h] | Mn  | Mw  | PDI | Yield[%] |
|-------|---------|-----|-----|-----|----------|
| 1     | 1       | --- | --- | --- | 0        |
| 2     | 2       | --- | --- | --- | 0        |
| 3     | 18      | --- | --- | --- | 0        |
| 4     | 24      | --- | --- | --- | 0        |

#### <結果・考察>

23 °Cのエタノール溶媒を用いた溶液重合では 24 時間攪拌させても重合体を得られなかった。

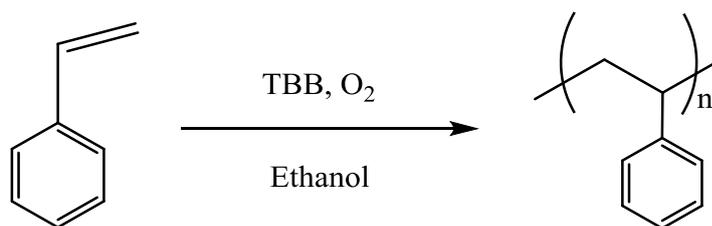
Fig.1 スチレンの溶液 (エタノール) 重合の GPC 結果 23 °C



H NMR のピークを見る限りではポリスチレンの重合体は確認されなかった。アルコール溶媒では重合が確認することは出来なかった。アルコール溶媒で重合が確認できなかった考察としては極性が大きく、マイルドな条件下におけるラジカル重合が起らなかったと考察した。

### 2-4-1 スチレン重合 (エタノール溶媒) 温度依存性

アルゴン雰囲気下、23 °Cで試験管に重合禁止剤を取り除いたスチレンをエタノール溶媒に加えてオイルバスを用いて温度を 80°Cまで昇温しラジカル開始剤としてトリブチルボランを用いスチレンの溶液重合を行った。モル比は styrene : TBB = 300 : 1 とした。(Scheme.12)反応時間は 1,2,18,24 時間ごとにメタノール沈殿により反応を停止させた。得られたポリマーは GPC で数平均分子量・重量平均分子量・分子量分布を測定した。測定結果を Table 19 に示す。



Scheme.12

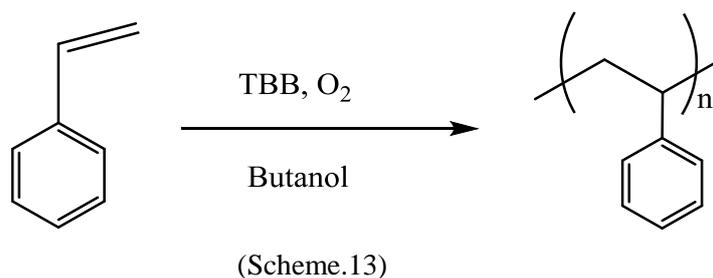
Table.19 スチレンの溶液 (エタノール) 重合の GPC 結果 80 °C

| Entry | Time[h] | Mn   | Mw    | PDI | Yield[%] |
|-------|---------|------|-------|-----|----------|
| 1     | 1       | 6400 | 27000 | 4.2 | 5        |
| 2     | 2       | 5900 | 26000 | 4.4 | 10       |
| 3     | 18      | 7000 | 29000 | 4.1 | 29       |
| 4     | 24      | 9300 | 31000 | 3.3 | 41       |

測定結果を Table19 に示す。23 °Cにおいては重合体を確認することが出来なかったがまた 80 °Cでの重合ではトルエン溶液重合に比べて収率は低かったが、分子量はトルエン溶液重合の時よりも大きな分子量の重合体を得られた。

### 2-5-1 スチレン溶液重合 (ブタノール)

アルゴン雰囲気下、23 °Cで試験管に重合禁止剤を取り除いたスチレンをブタノール溶媒に加えてラジカル開始剤としてトリブチルボランを用いスチレンの溶液重合を行った。モル比は styrene : TBB = 300 : 1 とした。(Scheme.13)反応時間は 1,2,18,24 時間ごとにメタノール沈殿により反応を停止させた。得られたポリマーは GPC で数平均分子量・重量平均分子量・分子量分布を測定した。測定結果を Table20 に示す。23 °Cにおいては短時間での重合が進行した。



**Table.20** スチレンの溶液 (ブタノール) 重合の GPC 結果 23 °C

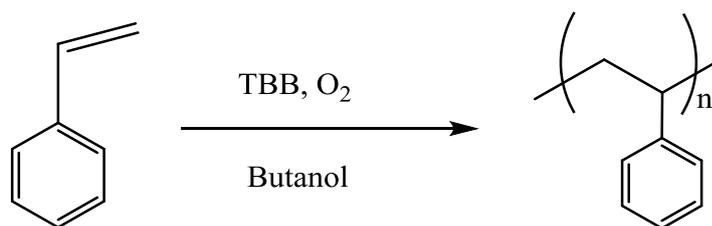
| Entry | Time[h] | Mn  | Mw  | PDI | Yield[%] |
|-------|---------|-----|-----|-----|----------|
| 1     | 1       | --- | --- | --- | 0        |
| 2     | 2       | --- | --- | --- | 0        |
| 3     | 18      | --- | --- | --- | 0        |
| 4     | 24      | --- | --- | --- | 0        |

#### <結果・考察>

23 °Cのブタノール溶媒を用いた溶液重合では 24 時間攪拌させても重合体を得られなかった。

## 2-5-2 スチレン重合 (ブタノール溶媒) 温度依存性

アルゴン雰囲気下、23 °Cで試験管に重合禁止剤を取り除いたスチレンをブタノール溶媒に加えてオイルバスを用いて温度を 80°Cまで昇温しラジカル開始剤としてトリブチルボランを用いスチレンの溶液重合を行った。モル比は styrene : TBB = 300 : 1 とした。(Scheme.14)反応時間は 1,2,18,24 時間ごとにメタノール沈殿により反応を停止させた。得られたポリマーは GPC で数平均分子量・重量平均分子量・分子量分布を測定した。測定結果を Table 21 に示す。



Scheme.14

Table.21 スチレンの溶液 (ブタノール) 重合の GPC 結果 80 °C

| Entry | Time[h] | Mn    | Mw    | PDI | Yield[%] |
|-------|---------|-------|-------|-----|----------|
| 1     | 1       | 6900  | 16000 | 2.3 | 13       |
| 2     | 2       | 9000  | 23000 | 2.6 | 14       |
| 3     | 18      | 14000 | 36000 | 2.6 | 28       |
| 4     | 24      | 14000 | 33000 | 2.4 | 33       |

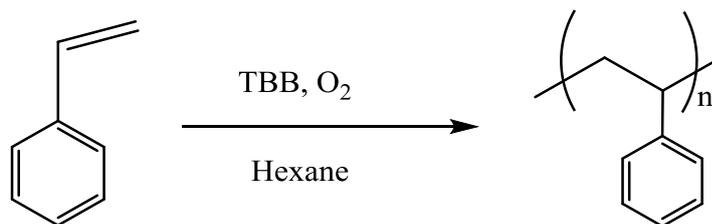
### <結果・考察>

測定結果を Table19 に示す。23 °Cにおいては重合体を確認することが出来なかったが

また 80 °Cでの重合ではトルエン溶液重合に比べて収率は低かったが、分子量はトルエン溶液重合の時よりも大きな分子量の重合体を得られた。

### 2-6-1 スチレンの重合（ヘキサン溶媒）

アルゴン雰囲気下、23 °Cで試験管に重合禁止剤を取り除いたスチレンをヘキサン溶媒に加えてラジカル開始剤としてトリブチルボランを用いスチレンの溶液重合を行った。モル比は styrene : TBB = 300 : 1 とした。(Scheme.15)反応時間ごとにメタノール沈殿により反応を停止させた。得られたポリマーは GPC で数平均分子量・重量平均分子量・分子量分布を測定した。測定結果を Table22 に示す。23 °Cにおいては短時間での重合が進行した。



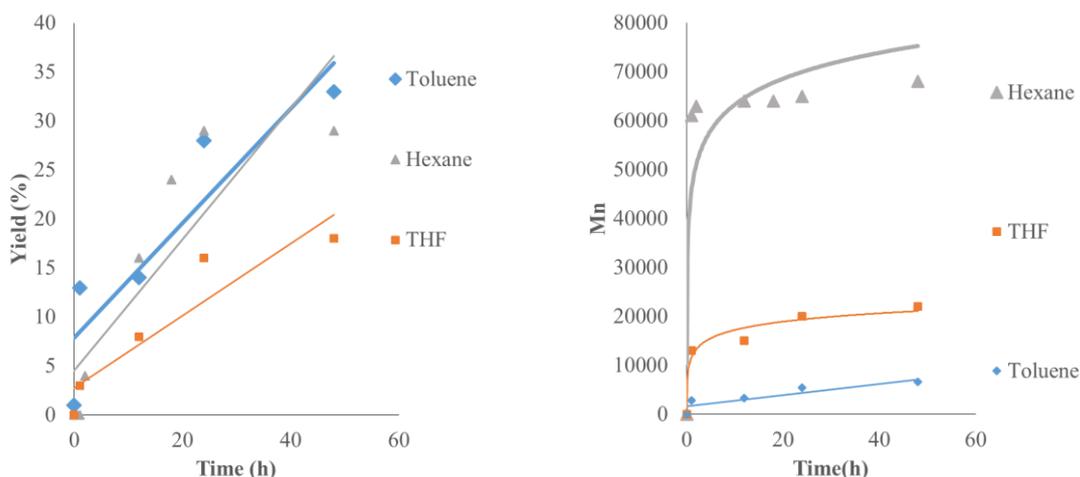
(Scheme.15)

Table.22 スチレンの溶液（ヘキサン）重合の GPC 結果 23 °C

| Entry | Time[h] | Mn    | Mw     | PDI | Yield[%] |
|-------|---------|-------|--------|-----|----------|
| 1     | 1       | 61000 | 110000 | 1.8 | 2        |
| 2     | 2       | 63000 | 95000  | 1.5 | 6        |
| 3     | 18      | 64000 | 100000 | 1.6 | 33       |
| 4     | 24      | 65000 | 98000  | 1.5 | 35       |

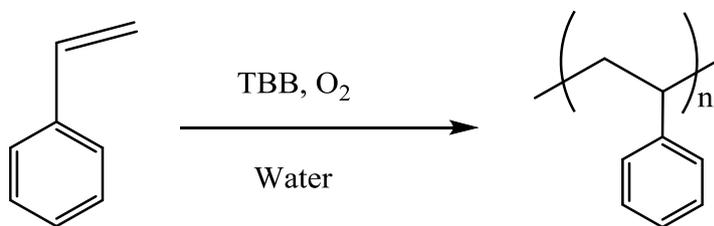
<結果・考察>

溶媒にヘキサンを用いてトリブチルボランによるスチレンの溶液重合を行った。23 °Cにおいては短時間での重合が進行し、GPC 測定の結果得られた分子量は他の溶媒を用いた重合よりも比較的大きく、増大した。ヘキサン溶媒では連鎖移動反応が非常に起こりにくかったため分子量の増加が確認されたと考察する。



### 2-7-1 スチレン懸濁重合 (水溶媒)

アルゴン雰囲気下、23 °Cで試験管に重合禁止剤を取り除いたスチレンを水溶媒に加えてラジカル開始剤としてトリブチルボランを用いスチレンの溶液重合を行った。モル比は styrene : TBB = 300 : 1 とした。(Scheme.16) 反応時間ごとにメタノール沈殿により反応を停止させた。得られたポリマーは GPC で数平均分子量・重量平均分子量・分子量分布を測定した。測定結果を Table23 に示す。23 °Cにおいては短時間での重合が進行した。



Scheme.16

Table.23 スチレンの溶液 (水) 重合の GPC 結果 23 °C

| Entry | Time[h] | Mn    | Mw    | PDI | Yield[%] |
|-------|---------|-------|-------|-----|----------|
| 1     | 1       | 14000 | 26000 | 1.9 | 2        |
| 2     | 2       | 16000 | 36000 | 2.2 | 4        |
| 3     | 18      | 24000 | 46000 | 1.9 | 38       |
| 4     | 24      | 28000 | 70000 | 2.5 | 59       |

<結果・考察>

沈殿を行ったところ、23 °Cにおいては短時間では重合体は得られなかった。また、分散剤や安定剤を入れなかったため玉になる重合条件だったため一部塊状重合のような状態になったと考えられる。

そのため、分子量があまり増加しなかった。80°Cの条件では熱運動によりスチレンがより分散されたため分子量が少し増加したと考えられる。

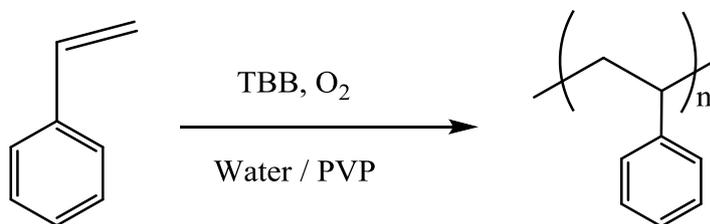
2-7-1 スチレン懸濁重合 (水溶媒)

アルゴン雰囲気下、23 °Cで50mlの二口ナスフラスコに安定剤としてPVP(ポリビニルピロリドン) 重合禁止剤を取り除いたスチレンを水溶媒に加えてラジカル開始剤としてトリブチルボランを用いスチレンの溶液重合を行った。

モル比は styrene : TBB = 300 : 1 とした。(Scheme.17) 反応時間ごとにメタノール沈殿により反応を停止させた。

得られたポリマーはGPCで数平均分子量・重量平均分子量・分子量分布を測定した。

測定結果をTable24に示す。23 °Cにおいては短時間での重合が進行した。



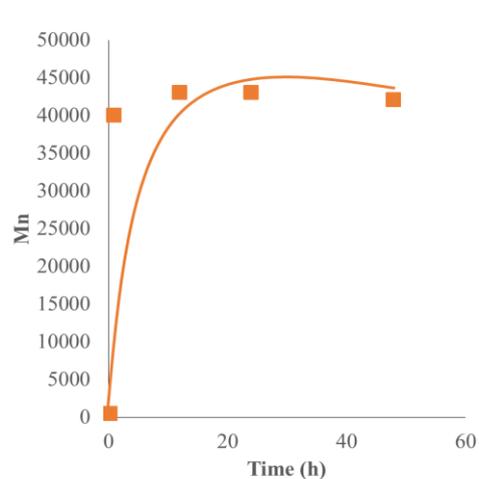
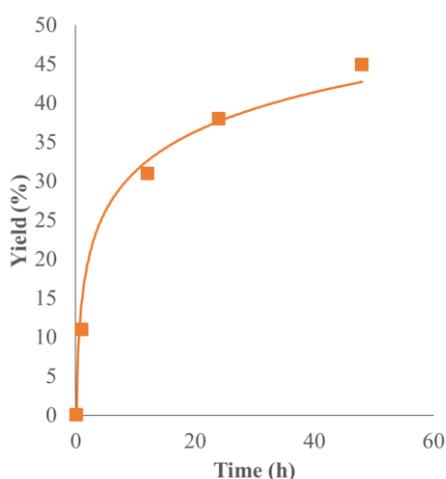
Scheme 17

Table.24 スチレンの溶液 (水) 重合の GPC 結果 23 °C

| Entry | Time[h] | Mn | Mw | PDI | Yield[%] |
|-------|---------|----|----|-----|----------|
|-------|---------|----|----|-----|----------|

|   |    |       |       |     |    |
|---|----|-------|-------|-----|----|
| 1 | 1  | 40000 | 92000 | 2.3 | 23 |
| 2 | 2  | 43000 | 98900 | 2.3 | 31 |
| 3 | 18 | 43000 | 86000 | 2   | 38 |
| 4 | 24 | 42000 | 75600 | 1.8 | 45 |

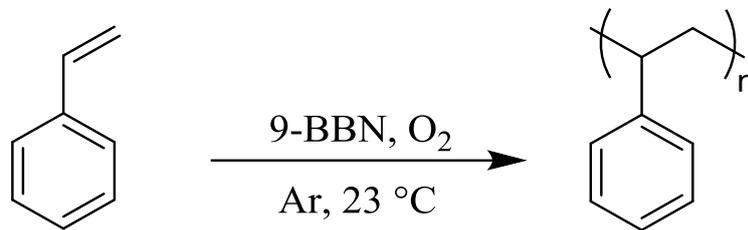
### <結果・考察>



水溶媒では分子量が大きくなかったが、安定剤を加えた条件下では分子量が 40000 付近と比較的大きな値となった。分子量分布は 2.3 程度と低く、収率も 31% 程度だった。やはり安定剤を加えることで大きな違いがあった。

### 3-1-1 スチレン塊状重合

アルゴン雰囲気下、23 °C で 2 ロナスフラスコにシリカゲルで脱水したスチレンを加え、次に 9-BBN を滴下し重合を開始させた。モル比は Styrene : 9-BBN = 300 : 1 とした。攪拌速度は 300rpm (Scheme.18) 反応時間は、1, 2, 18, 24 時間でそれぞれサンプリングを行い、メタノール沈殿により反応を停止させた。得られたポリマーは GPC で数平均分子量・重量平均分子量・分子量分布を測定した。測定結果を **Table 24** に示す。



Scheme.18

Table.24 スチレンの塊状重合の GPC 結果 23 °C

| Entry | Time[h] | Mn    | Mw     | PDI | Yield[%] |
|-------|---------|-------|--------|-----|----------|
| 1     | 1       | 72000 | 115000 | 1.6 | 0.8      |
| 2     | 2       | 71000 | 120000 | 1.7 | 1        |
| 3     | 18      | 83000 | 160000 | 1.8 | 14       |
| 4     | 24      | 80000 | 170000 | 1.7 | 18       |

<結果・考察>

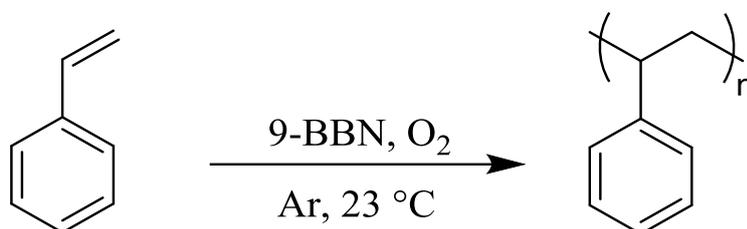
メタノール沈殿を行ったところ、23 °Cにおいては短時間では重合体は比較的少なかった。しかし分子量には増加が見られた。

一方 分子量が時間経過に伴って低下していることから 2 分子停止反応が比較的小さいポリマーまたはオリゴマー等で起きたことが考えられる。

3-2-1 スチレン塊状重合(モル比の検討)

アルゴン雰囲気下、23 °Cで2 ロナスフラスコにシリカゲルで脱水したスチレンを加え、次に 9-BBN を滴下し重合を開始させた。モル比は Styrene : 9-BBN = X : 1 とした。攪拌速度は 300rpm (Scheme.19) 反応時間は、1, 2, 18, 24,48 時間でそれぞれサンプリングを行い、メタノール沈殿により反応を停止させた。得られたポリマーは GPC で数平均分子量・重量平均分子量・分子量分布を測定した。

測定結果を **Table 25** (Styrene : 9-BBN = 500 : 1) **Table 26**(Styrene : 9-BBN = 500 : 1)に示す。



Scheme.19

**Table.25** スチレンの塊状重合の GPC 結果 23 °C モル比 (500 : 1)

| Entry | Time[h] | Mn    | Mw     | PDI | Yield[%] |
|-------|---------|-------|--------|-----|----------|
| 1     | 1       | 83000 | 174300 | 2.1 | 0.1      |
| 2     | 2       | 85000 | 310000 | 2.1 | 0.3      |
| 3     | 18      | 89000 | 590000 | 2.3 | 1.1      |
| 4     | 24      | 78000 | 120000 | 1.7 | 5.3      |
| 5     | 48      | 99000 | 150000 | 1.6 | 4        |

**Table.26** スチレンの塊状重合の GPC 結果 23 °C モル比 (50 : 1)

| Entry | Time[h] | Mn    | Mw     | PDI | Yield[%] |
|-------|---------|-------|--------|-----|----------|
| 1     | 1       | 43000 | 77400  | 1.8 | 1        |
| 2     | 2       | 42000 | 92400  | 2.2 | 9        |
| 3     | 18      | 52000 | 109200 | 2.1 | 12       |
| 4     | 24      | 51000 | 96900  | 1.9 | 15       |
| 5     | 48      | 41000 | 72000  | 1.8 | 16       |

<結果・考察>

開始剤の濃度を高くして重合を行った。ラジカル濃度が高いためラジカル発生直後にお互いが非常に近傍に位置するほど濃度が高く、再結合や不均化反応が起こりやすい。

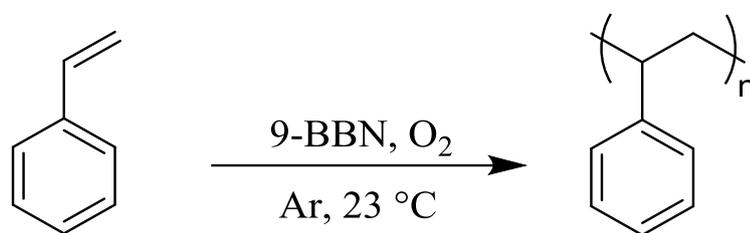
また開始剤効率は、温度、圧力、粘度により依存する。今回 9-BBN では粘度の上昇が

見られなかったので均一に攪拌ができた。また TBB を開始剤としたときよりも大きく分子量は 50000 近くになった。しかしモノマー濃度を増加させると分子量は増加し収率が減少した。分子量は 100000 近くになった。

### 3-3-1 スチレンの溶液重合

アルゴン雰囲気下, 23 °C で 2 ロナスフラスコに超脱水の THF を溶媒として加え、次にシリカゲルで脱水したスチレンを加えた。最後に、9-BBN を滴下して重合を開始させた。モル比は Styrene : 9-BBN = 300 : 1 とした。(Scheme 20)

反応時間は 1, 2, 24, 48 時間でそれぞれサンプリングを行いメタノール沈殿により反応を停止させた。得られたポリマーは GPC で数平均分子量・重量平均分子量・分子量分布を測定した。測定結果を Table 27 に示す。



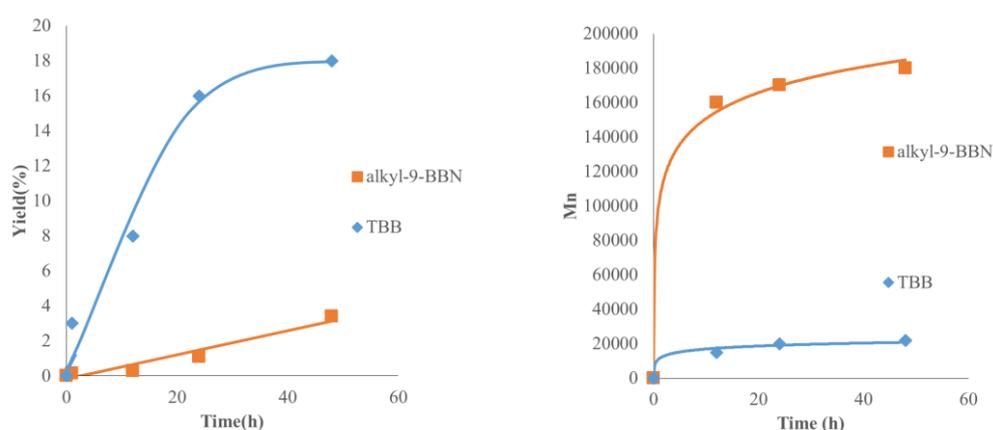
Scheme 20

Table.27 スチレンの溶液重合(THF)の GPC 結果 23 °C

| Entry | Time[h] | Mn | Mw | PDI | Yield[%] |
|-------|---------|----|----|-----|----------|
| 1     | 1       | -  | -  | -   | 0        |

|   |    |        |        |     |     |
|---|----|--------|--------|-----|-----|
| 2 | 2  | 120000 | 200000 | 1.7 | 0.8 |
| 3 | 18 | 160000 | 290000 | 1.8 | 3   |
| 4 | 24 | 160000 | 290000 | 1.7 | 3.4 |
| 5 | 48 | 170000 | 310000 | 1.8 | 4   |

<結果・考察>



時間経過に伴う収率と分子量の上昇が確認された。また、PDIについても比較的低い値となり、リビング重合的な挙動を示した。これは、溶媒の THF によるアルキルホウ素ラジカル安定化がリビングラジカル的な挙動を示した要因の一つと考えられる。また、収率が低いのは、ドーマント種を形成していると仮定するのであれば、アルキルホウ素ラジカルがドーマント種を形成した際の安定性が高いためにポリマーの活性末端が新たにモノマーと反応するよりもドーマントの形成へ平衡が偏ったことが考えられる。

### 3-3-2 スチレンの懸濁重合 (Scheme 21)

アルキルホウ素化合物を用いた水溶液中での重合に関する文献は非常に少なかった。安

定剤を加えることでモノマー液滴の安定性を向上させ液滴同士で反応しない点と液滴内で停止反応が促進されやすくなる点（ポリマーの活性末端へのモノマー付加よりドーマント種形成が優先される可能性）でリビングラジカル重合の挙動を示すことを期待して水系の重合実験を行った。使用した安定剤は、ポリビニルピロリドン（PVP）（Figure 1）である。

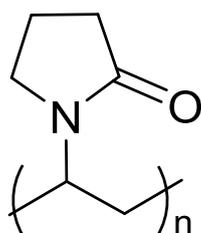
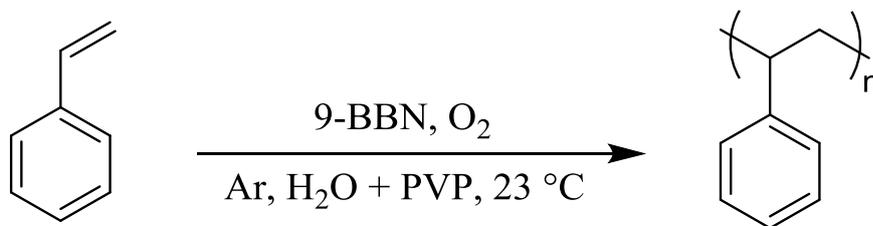


Figure 1

アルゴン雰囲気下, 23 °Cで2 ロナスフラスコに PVP を加え、次に蒸留水を加える。PVP が完全に溶解するまで攪拌した。その後シリカゲルで脱水したスチレンを加え、さらに攪拌し、9-BBN を滴下し重合を開始させた。（Scheme 22）また、塊状、溶液重合時よりも強く攪拌した。モル比は Styrene : 9-BBN = 300 : 1 とした。反応時間は、25、45、70 時間でそれぞれサンプリングを行い、メタノール沈殿により反応を停止させた。得られたポリマーは GPC で数平均分子量・重量平均分子量・分子量分布を測定した。測定結果を Table 28 に示す。



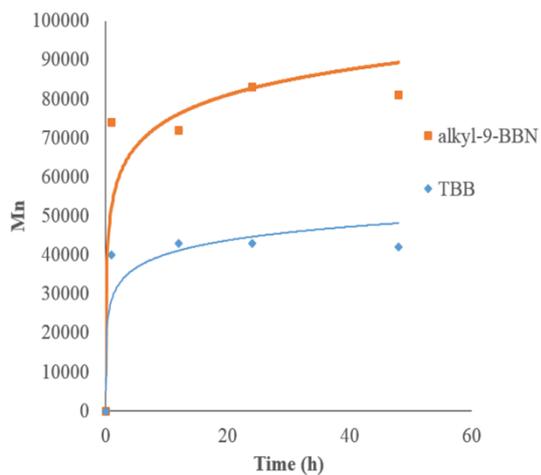
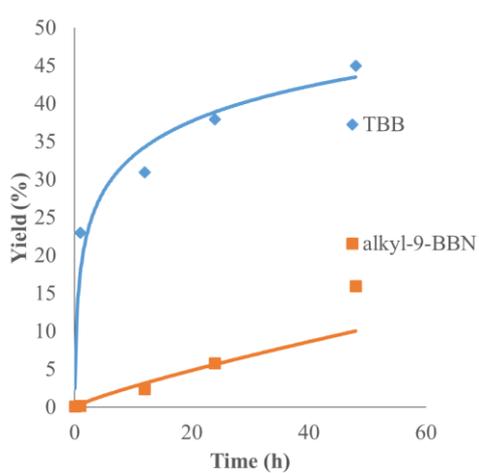
Scheme 22

Table 28 スチレンの単独重合（懸濁条件）GPC 結果

| Entry | Time[h] | Mn    | Mw     | PDI | Yield[%] |
|-------|---------|-------|--------|-----|----------|
| 1     | 1       | 74000 | 170000 | 2.3 | 0.2      |
| 2     | 2       | 72000 | 150000 | 2   | 2.4      |

|   |    |       |        |     |     |
|---|----|-------|--------|-----|-----|
| 3 | 18 | 83000 | 150000 | 1.8 | 5.8 |
| 4 | 24 | 81000 | 170100 | 2.1 | 5.8 |
| 5 | 48 | 72000 | 170000 | 2.3 | 5.9 |
| 6 | 72 | 75000 | 150000 | 2   | 16  |

<結果・考察>

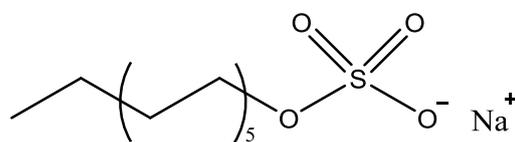


懸濁重合では TBB を用いた時の方が収率が大きくなり、分子量においては 9-BBN を用いた時の方が大きかった。

4-1 スチレンの乳化重合

次に高分子量のポリスチレンを得るために乳化重合法を検討した。SDS を用いた乳化重合

法は作成できる粒子径領域の広さ、組成の選択による力学的強度や耐熱性の制御、高分子同士の層分離現象を利用した構造制御の特徴がある。現在工業用途において多方面で利用されている。エマルジョンの粒子径は1マイクロメートル以下の粒子領域である。



SDS = Surfactant

Figure 2

#### 乳化重合のメリット

水相中で開始剤から発生したラジカルは全て別々のミセルに進入してそこで成長反応をして高分子ラジカルを生成して、ミセルを高分子微粒子に転化させる。

ミセルへのラジカル浸入が速やかなため水相中でのラジカル同士の2分子停止反応は無視が可能である。またすでに生成した高分子微粒子への2個目のラジカルの浸入は無視が出来る。これらの特徴から乳化重合では高分子量体が短時間で生成できることが期待される。またアルキルホウ素を開始剤に用いることで室温から90°近くの温度でも重合が可能というメリットがある。

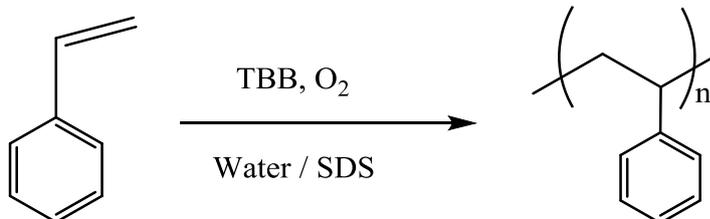
#### 3-4-1 スチレンの懸濁重合（モル比の検討）

アルゴン雰囲気下、23℃で2ロナスフラスコにSDSを加え、次に蒸留水を加える。SDSが完全に溶解するまで約1時間攪拌した。その後シリカゲルで脱水したスチレンを加え、さらに攪拌し、TBBを滴下し重合を開始させた。(Scheme 13)また、攪拌速度は400rpmにした。モル比はStyrene : TBB = X : 1とした。反応時間は、1,2,12,24,48,72時間でそれぞれサンプリングを行い、メタノール沈殿により反応を停止させた。得られたポリマーはGPC

で数平均分子量・重量平均分子量・分子量分布を測定した。

測定結果を **Table.30**(Styrene : 9-BBN = 300 : 1) **Table.31**(Styrene : 9-BBN = 600 : 1)

**Table.31**(Styrene : 9-BBN = 1000 : 1) **Table.32**(Styrene : 9-BBN = 2000 : 1)に示す。



**Scheme 23**

**Table.30** スチレンの乳化重合 23 °C モル比 300 : 1 GPC 結果

| Entry | Time[h] | Mn     | Mw      | PDI | Yield[%] | SDS[g/ml] |
|-------|---------|--------|---------|-----|----------|-----------|
| 1     | 1       | 788000 | 2060000 | 2.6 | 2.8      | 0.12      |
| 2     | 2       | 840000 | 2352000 | 2.8 | 6        | 0.12      |
| 3     | 12      | 855000 | 2110000 | 2.5 | 15       | 0.12      |
| 4     | 24      | 730000 | 1980000 | 2.7 | 23       | 0.12      |
| 5     | 48      | 911000 | 2130000 | 2.3 | 36       | 0.12      |
| 6     | 72      | 880000 | 2080000 | 2.4 | 38       | 0.12      |

**Table.31** スチレンの乳化重合 23 °C モル比 600 : 1 GPC 結果

| Entry | Time[h] | Mn | Mw | PDI | Yield[%] | SDS[g/ml] |
|-------|---------|----|----|-----|----------|-----------|
|-------|---------|----|----|-----|----------|-----------|

|          |    |         |         |     |    |      |
|----------|----|---------|---------|-----|----|------|
| <b>1</b> | 1  | 0       | 0       | 0   | 0  | 0.12 |
| <b>2</b> | 2  | 890000  | 2100000 | 2.4 | 1  | 0.12 |
| <b>3</b> | 12 | 930000  | 2400000 | 2.6 | 2  | 0.12 |
| <b>4</b> | 24 | 960000  | 2400000 | 2.5 | 3  | 0.12 |
| <b>5</b> | 48 | 980000  | 2500000 | 2.6 | 6  | 0.12 |
| <b>6</b> | 72 | 1000000 | 2600000 | 2.8 | 10 | 0.12 |

**Table.32** スチレンの乳化重合 23 °C モル比 1000 : 1 GPC 結果

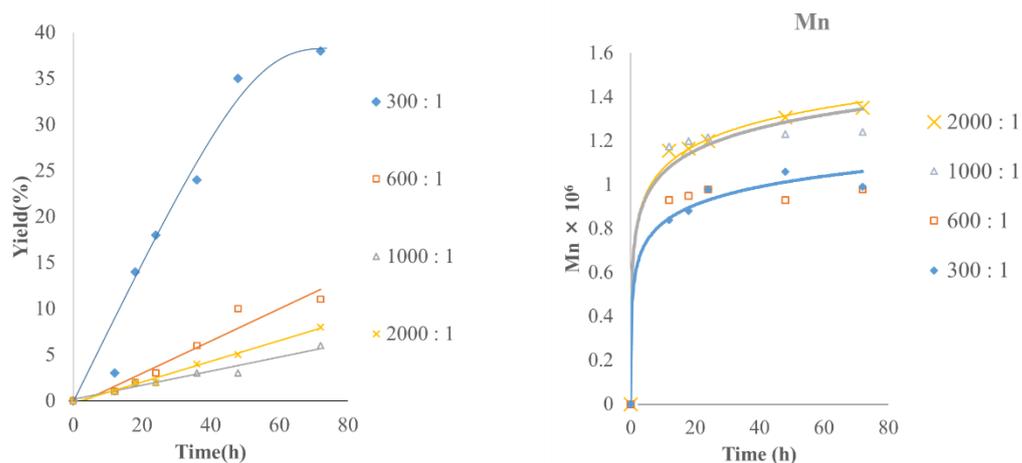
| <b>Entry</b> | <b>Time[h]</b> | <b>Mn</b> | <b>Mw</b> | <b>PDI</b> | <b>Yield[%]</b> | <b>SDS[g/ml]</b> |
|--------------|----------------|-----------|-----------|------------|-----------------|------------------|
| <b>1</b>     | 1              | 1200000   | 2640000   | 2.2        | 1               | 0.12             |
| <b>2</b>     | 2              | 1200000   | 3000000   | 2.5        | 2               | 0.12             |
| <b>3</b>     | 12             | 1200000   | 3120000   | 2.6        | 2               | 0.12             |
| <b>4</b>     | 24             | 1200000   | 3120000   | 2.6        | 3               | 0.12             |
| <b>5</b>     | 48             | 1200000   | 3240000   | 2.7        | 3               | 0.12             |
| <b>6</b>     | 72             | 1200000   | 3240000   | 2.7        | 6               | 0.12             |

**Table 33** スチレンの乳化重合 23 °C モル比 2000 : 1 GPC 結果

| <b>Entry</b> | <b>Time[h]</b> | <b>Mn</b> | <b>Mw</b> | <b>PDI</b> | <b>Yield[%]</b> | <b>SDS[g/ml]</b> |
|--------------|----------------|-----------|-----------|------------|-----------------|------------------|
| <b>1</b>     | 1              | 1100000   | 3300000   | 2.8        | 1               | 0.12             |
| <b>2</b>     | 2              | 1200000   | 3200000   | 2.7        | 2               | 0.12             |

|   |    |         |         |     |   |      |
|---|----|---------|---------|-----|---|------|
| 3 | 12 | 1200000 | 3460000 | 2.8 | 2 | 0.12 |
| 4 | 24 | 1300000 | 2540000 | 1.9 | 4 | 0.12 |
| 5 | 48 | 1400000 | 2130000 | 1.6 | 5 | 0.12 |
| 6 | 72 | 1300000 | 2630000 | 2.1 | 8 | 0.12 |

### <結果・考察

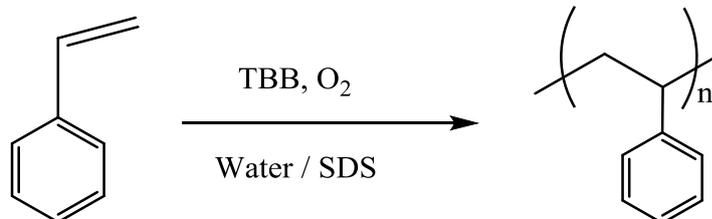


TBB を用いた乳化重合法では収率、分子量共に溶液重合、塊状重合よりも大きくなった。特に分子量は 1000000 を超えた。モノマー濃度を大きくすることで収率は下がったが分子量に向上がみられた。

#### 3-4-2 スチレンの乳化重合 (温度依存性)

アルゴン雰囲気下、23 °Cで2リタスフラスコに SDS を加え、次に蒸留水を加える。SDS が完全に溶解するまで約 1 時間攪拌した。その後シリカゲルで脱水したスチレンを加え、さらに攪拌し、オイルバスにより目的温度まで昇温した。その後、TBB を滴下し重合を開始させた。(Scheme 24)また、攪拌速度は 400rpm にした。モル比は Styrene : TBB = 1000 : 1 とした。反応時間は、1,2,12,24,48,72 時間でそれぞれサンプリングを行い、メタノール沈

殿により反応を停止させた。得られたポリマーは GPC で数平均分子量・重量平均分子量・分子量分布を測定した。23 °Cにおける測定結果を **Table.34** 80 °Cにおける測定結果を **Table.35** に示す。



**Scheme 24**

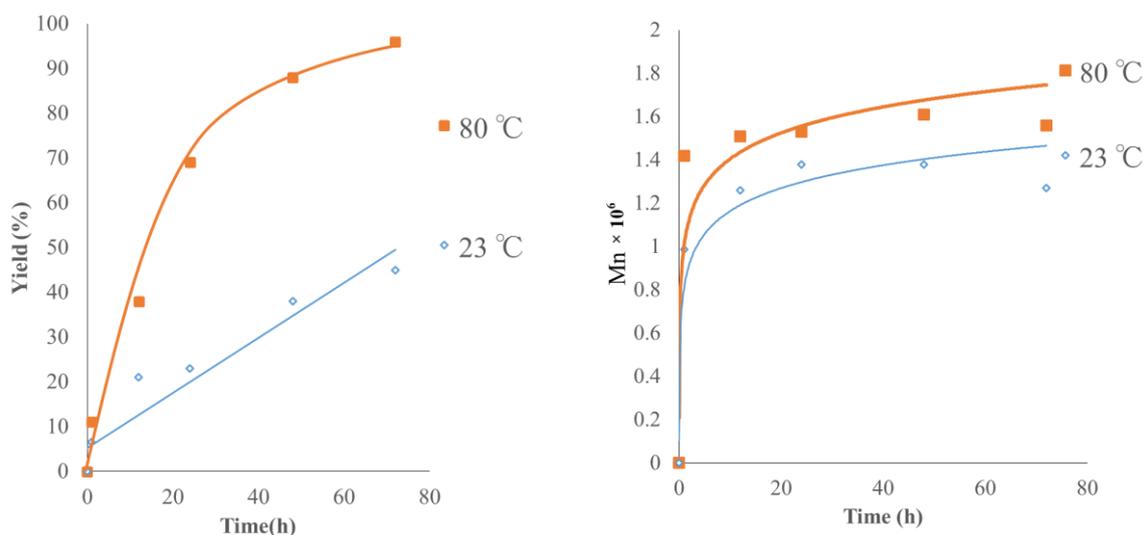
**Table.34** スチレンの乳化重合 23 °C モル比 300 : 1 GPC 結果

| Entry | Time[h] | Mn     | Mw      | PDI | Yield[%] | SDS[g/ml] |
|-------|---------|--------|---------|-----|----------|-----------|
| 1     | 1       | 788000 | 2060000 | 2.6 | 2.8      | 0.12      |
| 2     | 2       | 840000 | 2352000 | 2.8 | 6        | 0.12      |
| 3     | 12      | 855000 | 2110000 | 2.5 | 15       | 0.12      |
| 4     | 24      | 730000 | 1980000 | 2.7 | 23       | 0.12      |
| 5     | 48      | 911000 | 2130000 | 2.3 | 36       | 0.12      |
| 6     | 72      | 880000 | 2080000 | 2.4 | 38       | 0.12      |

**Table.35** スチレンの乳化重合 80 °C モル比 300 : 1 GPC 結果

| Entry | Time[h] | Mn      | Mw      | PDI | Yield[%] | SDS[g/ml] |
|-------|---------|---------|---------|-----|----------|-----------|
| 1     | 1       | 1420000 | 3300000 | 2.3 | 11       | 0.12      |
| 2     | 2       | 1450000 | 3480000 | 2.4 | 32       | 0.12      |
| 3     | 12      | 1510000 | 3473000 | 2.3 | 66       | 0.12      |
| 4     | 24      | 1530000 | 3672000 | 2.4 | 69       | 0.12      |
| 5     | 48      | 1610000 | 3381000 | 2.1 | 88       | 0.12      |
| 6     | 72      | 1560000 | 3744000 | 2.4 | 96       | 0.12      |

### <結果・考察>



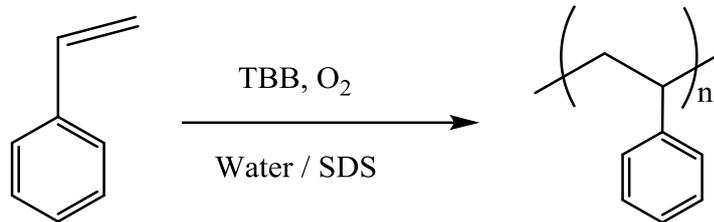
温度を高くすることで重合活性が大きくなる。80°Cにおいては収率が短時間で急激に増加し、約 95%と非常に高収率になった。

また、分子量も増加し短時間での重合で分子量が 1000000 を超えるものを得た。

TBB を用いた重合では温度を上昇させることで収率、分子量が向上する結果となった。

#### 3-4-3 スチレンの乳化重合 (SDS 量の検討)

アルゴン雰囲気下、23 °Cで2ロナスフラスコに異なる量の SDS を加え、次に蒸留水を加える。SDS が完全に溶解するまで約 1 時間攪拌した。その後シリカゲルで脱水したスチレンを加え、さらに攪拌した。その後、TBB を滴下し重合を開始させた。(Scheme.25)また、攪拌速度は 400rpm にした。モル比は Styrene : TBB = 1000 : 1 とした。反応時間は、1,2,12,24,48,72 時間でそれぞれサンプリングを行い、メタノール沈殿により反応を停止させた。得られたポリマーは GPC で数平均分子量・重量平均分子量・分子量分布を測定した。SDS 量が 0.12g/ml の時の測定結果を Table.36 SDS 量が 0.18g/ml の時の測定結果を Table.37 に示す。



**Scheme 25**

**Table.36** スチレンの乳化重合 23 °C モル比 300 : 1 GPC 結果

| Entry | Time[h] | Mn     | Mw      | PDI | Yield[%] | SDS[g/ml] |
|-------|---------|--------|---------|-----|----------|-----------|
| 1     | 1       | 788000 | 2060000 | 2.6 | 2.8      | 0.12      |
| 2     | 2       | 840000 | 2352000 | 2.8 | 6        | 0.12      |
| 3     | 12      | 855000 | 2110000 | 2.5 | 15       | 0.12      |
| 4     | 24      | 730000 | 1980000 | 2.7 | 23       | 0.12      |
| 5     | 48      | 911000 | 2130000 | 2.3 | 36       | 0.12      |
| 6     | 72      | 880000 | 2080000 | 2.4 | 38       | 0.12      |

**Table.37** スチレンの乳化重合 23 °C モル比 300 : 1 GPC 結果

| Entry | Time[h] | Mn      | Mw      | PDI | Yield[%] | SDS[g/ml] |
|-------|---------|---------|---------|-----|----------|-----------|
| 1     | 1       | 988000  | 2060000 | 2   | 6.5      | 0.18      |
| 2     | 2       | 1100000 | 2310000 | 2.1 | 10       | 0.18      |
| 3     | 12      | 1260000 | 2380000 | 1.9 | 21       | 0.18      |
| 4     | 24      | 1380000 | 2290000 | 1.7 | 23       | 0.18      |
| 5     | 48      | 1380000 | 2540000 | 1.8 | 38       | 0.18      |
| 6     | 72      | 1270000 | 2480000 | 2   | 45       | 0.18      |

<結果・考察>

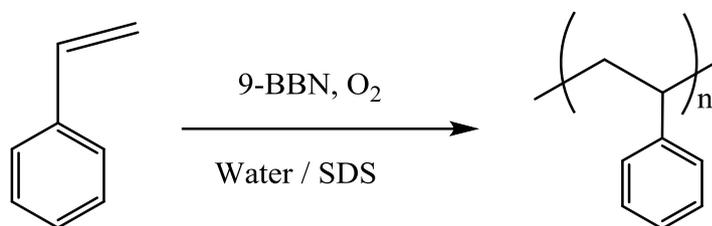
界面活性剤の量の変化による結果を相違した。水 30ml に対して 4wt%の量の SDS を添加した際には分子量が 1000000 に近い値であった。

しかし添加量を増やして 0.18g/ml にした時にはさらに収率、分子量の向上がみられた。

このことから TBB を用いた際 SDS 量によって収率、分子量に違いがあることがわかった。

3-4-4 スチレンの乳化重合 (モル比の検討)

アルゴン雰囲気下, 23 °Cで2口ナスフラスコに SDS を加え、次に蒸留水を加える。SDS が完全に溶解するまで約 1 時間攪拌した。その後シリカゲルで脱水したスチレンを加え、さらに攪拌し、alkyl-9-BBN を滴下し重合を開始させた。(Scheme.26)また、塊状、溶液重合時よりも強く攪拌した。モル比は Styrene : 9-BBN = X : 1 とした。反応時間は、1,2,12,18,24,48,72 時間でそれぞれサンプリングを行い、メタノール沈殿により反応を停止させた。得られたポリマーは GPC で数平均分子量・重量平均分子量・分子量分布を測定した。測定結果を **Table.38**(Styrene : 9-BBN = 300 : 1) **Table.39**(Styrene : 9-BBN = 600 : 1) **Table.40**(Styrene : 9-BBN = 1000 : 1) **Table.41**(Styrene : 9-BBN = 2000 : 1)に示す。



Scheme 26

**Table 38** スチレンの乳化重合 23 °C モル比 100 : 1 GPC 結果

| Entry | Time[h] | Mn     | Mw      | PDI | Yield[%] | SDS[g/ml] |
|-------|---------|--------|---------|-----|----------|-----------|
| 1     | 1       | 460000 | 1200000 | 2.6 | 10       | 0.12      |
| 2     | 2       | 460000 | 1300000 | 2.8 | 14       | 0.12      |
| 2     | 12      | 560000 | 1400000 | 2.5 | 70       | 0.12      |
| 3     | 24      | 620000 | 1700000 | 2.7 | 93       | 0.12      |
| 5     | 48      | 600000 | 1400000 | 2.3 | 98       | 0.12      |
| 6     | 72      | 600000 | 1400000 | 2.4 | 98       | 0.12      |

**Table 39** スチレンの乳化重合 23 °C モル比 300 : 1 GPC 結果

| Entry | Time[h] | Mn      | Mw      | PDI | Yield[%] | SDS[g/ml] |
|-------|---------|---------|---------|-----|----------|-----------|
| 1     | 1       | 900000  | 2000000 | 2.2 | 5        | 0.12      |
| 2     | 2       | 1400000 | 3000000 | 2.1 | 7        | 0.12      |
| 3     | 12      | 1100000 | 2600000 | 2.3 | 40       | 0.12      |
| 4     | 24      | 1000000 | 2200000 | 2.1 | 81       | 0.12      |
| 5     | 48      | 1000000 | 2200000 | 2.1 | 82       | 0.12      |
| 6     | 72      | 1100000 | 2400000 | 2.1 | 90       | 0.12      |

**Table 40** スチレンの乳化重合 23 °C モル比 1000 : 1 GPC 結果

| Entry | Time[h] | Mn      | Mw      | PDI | Yield[%] | SDS[g/ml] |
|-------|---------|---------|---------|-----|----------|-----------|
| 1     | 1       | 2700000 | 5610000 | 2   | 11       | 0.12      |
| 2     | 2       | 2800000 | 6680000 | 2.4 | 20       | 0.12      |
| 3     | 12      | 2600000 | 6900000 | 2.7 | 67       | 0.12      |
| 4     | 24      | 2950000 | 6590000 | 2.2 | 71       | 0.12      |
| 5     | 48      | 4120000 | 8110000 | 2   | 80       | 0.12      |

|   |    |         |         |     |    |      |
|---|----|---------|---------|-----|----|------|
| 6 | 72 | 5080000 | 8590000 | 1.8 | 80 | 0.12 |
|---|----|---------|---------|-----|----|------|

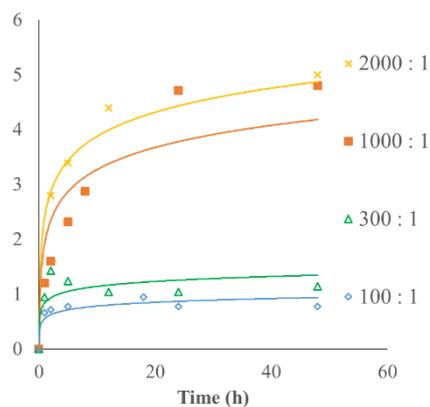
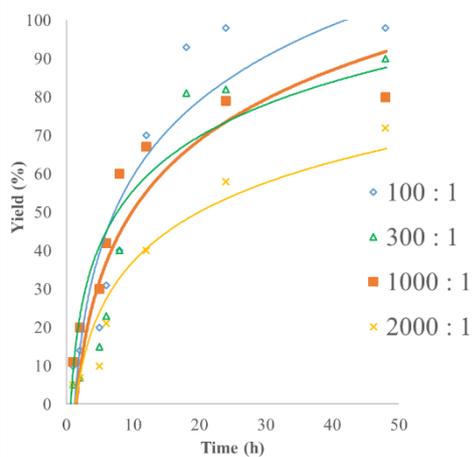


Table 41 スチレンの乳化重合 23 °C モル比 2000 : 1 GPC 結果

| Entry | Time[h] | Mn      | Mw       | PDI | Yield[%] | SDS[g/ml] |
|-------|---------|---------|----------|-----|----------|-----------|
| 1     | 1       | 2700000 | 5400000  | 2   | 5        | 0.12      |
| 2     | 2       | 2800000 | 6500000  | 2.3 | 10       | 0.12      |
| 3     | 12      | 4300000 | 11000000 | 2.6 | 39       | 0.12      |
| 4     | 24      | 4800000 | 11000000 | 2.2 | 58       | 0.12      |
| 5     | 48      | 5100000 | 10000000 | 1.9 | 67       | 0.12      |
| 6     | 72      | 5080000 | 8600000  | 1.7 | 67       | 0.12      |

<結果・考察>

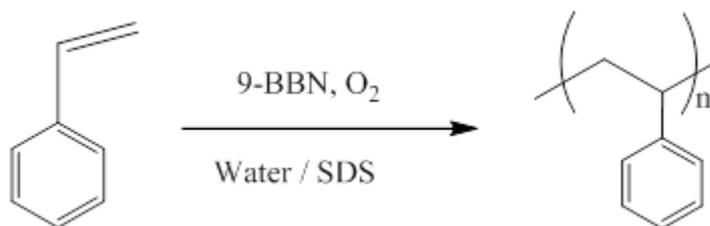
収率は開始剤濃度に比例して増加した。しかし分子量も比較的に大きくなった。

ミセル内のラジカル活性が大きくなったため収率と分子量が比較的大きくなったと考えられる。

3-5-1 9-BBN を用いたスチレンの乳化重合 (温度依存性の検討)

アルゴン雰囲気下, 23 °Cで2 ロナスフラスコに SDS を加え、次に蒸留水を加える。SDS が完全に溶解するまで約 1 時間攪拌した。その後シリカゲルで脱水したスチレンを加え、さらに攪拌し、alkyl-9-BBN を滴下し重合を開始させた。(Scheme 27)また、攪拌速度は 400rpm。モル比は Styrene : 9-BBN = 1000 : 1 とした。オイルヒーターで温度を加えた。

反応時間は、1,2,12,24,48,72 時間でそれぞれサンプリングを行い、メタノール沈殿により反応を停止させた。得られたポリマーは GPC で数平均分子量・重量平均分子量・分子量分布を測定した。0 °Cにおける結果を Table.42 23 °Cにおける結果を Table.43 40 °Cにおける結果を Table.44 60 °Cにおける結果を Table.45 80 °Cにおける結果を Table.46 に示す。



Scheme 27

Table.42 スチレンの乳化重合 0 °C モル比 1000 : 1 GPC 結果

| Entry | Time[h] | Mn      | Mw      | PDI | Yield[%] | SDS[g/ml] |
|-------|---------|---------|---------|-----|----------|-----------|
| 1     | 1       | 900000  | 2000000 | 2.2 | 1        | 0.12      |
| 2     | 2       | 1400000 | 3000000 | 2.1 | 5        | 0.12      |
| 3     | 12      | 1100000 | 2600000 | 2.3 | 10       | 0.12      |
| 4     | 24      | 1000000 | 2200000 | 2.1 | 13       | 0.12      |
| 5     | 48      | 1000000 | 2200000 | 2.1 | 14       | 0.12      |
| 6     | 72      | 1100000 | 2400000 | 2.1 | 15       | 0.12      |

**Table.43** スチレンの乳化重合 23 °C モル比 1000 : 1 GPC 結果

| Entry | Time[h] | Mn      | Mw      | PDI | Yield[%] | SDS[g/ml] |
|-------|---------|---------|---------|-----|----------|-----------|
| 1     | 1       | 2700000 | 5610000 | 2   | 8        | 0.12      |
| 2     | 2       | 2800000 | 6680000 | 2.4 | 40       | 0.12      |
| 3     | 12      | 2600000 | 6900000 | 2.7 | 61       | 0.12      |
| 4     | 24      | 2950000 | 6590000 | 2.2 | 78       | 0.12      |
| 5     | 48      | 4120000 | 8110000 | 2   | 78       | 0.12      |
| 6     | 72      | 5080000 | 8590000 | 1.8 | 78       | 0.12      |

**Table.44** スチレンの乳化重合 40 °C モル比 1000 : 1 GPC 結果

| Entry | Time[h] | Mn      | Mw      | PDI | Yield[%] | SDS[g/ml] |
|-------|---------|---------|---------|-----|----------|-----------|
| 1     | 1       | 3000000 | 6600000 | 2.2 | 10       | 0.12      |
| 2     | 2       | 3100000 | 6510000 | 2.1 | 20       | 0.12      |
| 3     | 12      | 3800000 | 8740000 | 2.3 | 56       | 0.12      |
| 4     | 24      | 4000000 | 9200000 | 2.3 | 81       | 0.12      |
| 5     | 48      | 4000000 | 8800000 | 2.2 | 81       | 0.12      |
| 6     | 72      | 3800000 | 8360000 | 2.2 | 80       | 0.12      |

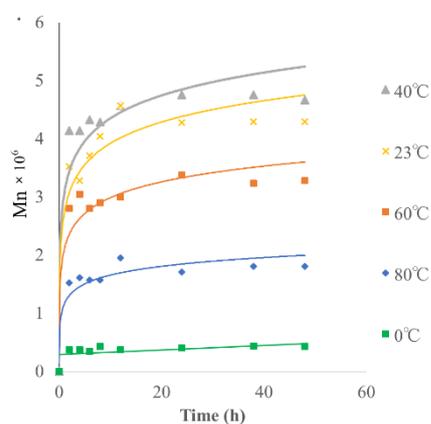
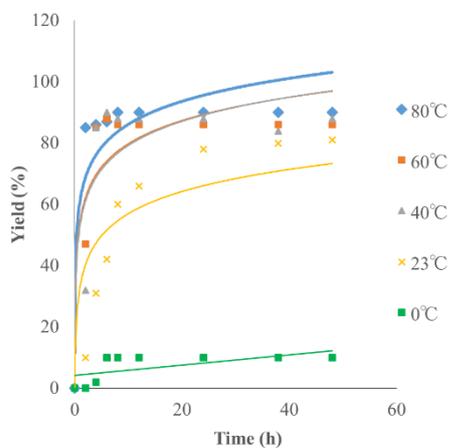
**Table.45** スチレンの乳化重合 60 °C モル比 1000 : 1 GPC 結果

| Entry | Time[h] | Mn      | Mw      | PDI | Yield[%] | SDS[g/ml] |
|-------|---------|---------|---------|-----|----------|-----------|
| 1     | 1       | 2700000 | 6480000 | 2.4 | 38       | 0.12      |
| 2     | 2       | 3000000 | 7500000 | 2.5 | 42       | 0.12      |
| 3     | 12      | 2700000 | 6750000 | 2.5 | 86       | 0.12      |
| 4     | 24      | 2600000 | 5980000 | 2.3 | 86       | 0.12      |
| 5     | 48      | 2700000 | 5670000 | 2.1 | 86       | 0.12      |
| 6     | 72      | 2700000 | 6210000 | 2.3 | 86       | 0.12      |

**Table.46** スチレンの乳化重合 80 °C モル比 1000 : 1 GPC 結果

| Entry | Time[h] | Mn      | Mw      | PDI | Yield[%] | SDS[g/ml] |
|-------|---------|---------|---------|-----|----------|-----------|
| 1     | 1       | 2100000 | 4830000 | 2.3 | 81       | 0.12      |
| 2     | 2       | 1900000 | 4560000 | 2.4 | 96       | 0.12      |
| 3     | 12      | 2300000 | 5750000 | 2.5 | 96       | 0.12      |
| 4     | 24      | 2300000 | 5980000 | 2.6 | 96       | 0.12      |
| 5     | 48      | 2300000 | 5520000 | 2.4 | 96       | 0.12      |
| 6     | 72      | 2300000 | 5520000 | 2.4 | 96       | 0.12      |

<結果・考察



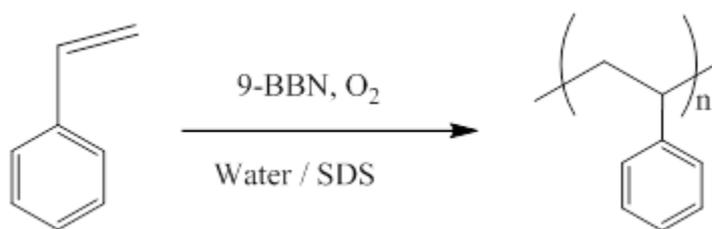
9-BBN を用いた時にも TBB を用いた時と同様に温度上昇における収率と分子量の増大がみられた。しかし、温度が 60°C 以上で重合活性が短時間重合において急激に高くなるも、分子量の増大があまり見られなかった。

### 3-5-2 9-BBN を用いたスチレンの乳化重合 (SDS 量の検討)

アルゴン雰囲気下, 23 °C で 2 ロナスフラスコに SDS を加え、次に蒸留水を加える。異なる量の SDS が完全に溶解するまで約 1 時間攪拌した。その後シリカゲルで脱水したスチレンを加え、さらに攪拌し、alkyl-9-BBN を滴下し重合を開始させた。(Scheme 28) また、攪拌速度は 400rpm。モル比は Styrene : 9-BBN = 1000 : 1 とした。

反応時間は、1, 2, 12, 24, 48, 72 時間でそれぞれサンプリングを行い、メタノール沈殿により反応を停止させた。得られたポリマーは GPC で数平均分子量・重量平均分子量・分子量分布を測定した。その後、ポリマーの粒子サイズを Zetasizer にて測定した。

SDS 量が 0.03g/ml における結果を Table.47, SDS 量が 0.12g/ml における結果を Table.48, SDS 量が 0.18g/ml における結果を Table.49, SDS 量が 0.24g/ml における結果を Table.50 に示す。



Scheme 28

**Table.47** スチレンの乳化重合 23 °C モル比 1000 : 1 GPC 結果

| Entry | Time[h] | Mn      | Mw      | PDI | Yield[%] | SDS[g/ml] |
|-------|---------|---------|---------|-----|----------|-----------|
| 1     | 1       | 900000  | 2000000 | 2.2 | 1        | 0.03      |
| 2     | 2       | 1400000 | 3000000 | 2.1 | 5        | 0.03      |
| 2     | 12      | 1100000 | 2600000 | 2.3 | 10       | 0.03      |
| 3     | 24      | 1000000 | 2200000 | 2.1 | 13       | 0.03      |
| 5     | 48      | 1000000 | 2200000 | 2.1 | 14       | 0.03      |
| 6     | 72      | 1100000 | 2400000 | 2.1 | 15       | 0.03      |

**Table.48** スチレンの乳化重合 23 °C モル比 1000 : 1 GPC 結果

| Entry | Time[h] | Mn      | Mw      | PDI | Yield[%] | SDS[g/ml] |
|-------|---------|---------|---------|-----|----------|-----------|
| 7     | 1       | 2700000 | 5610000 | 2   | 8        | 0.12      |
| 8     | 2       | 2800000 | 6680000 | 2.4 | 40       | 0.12      |
| 9     | 12      | 2600000 | 6900000 | 2.7 | 61       | 0.12      |
| 10    | 24      | 2950000 | 6590000 | 2.2 | 78       | 0.12      |
| 11    | 48      | 4120000 | 8110000 | 2   | 78       | 0.12      |
| 12    | 72      | 5080000 | 8590000 | 1.8 | 78       | 0.12      |

**Table.49** スチレンの乳化重合 23 °C モル比 1000 : 1 GPC 結果

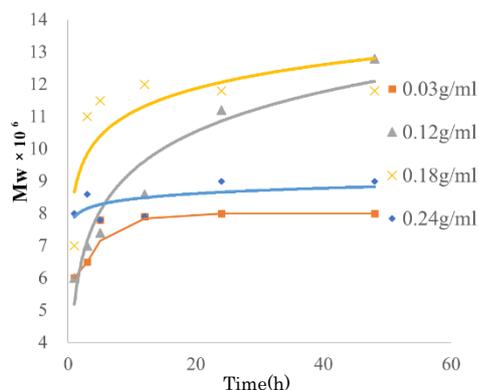
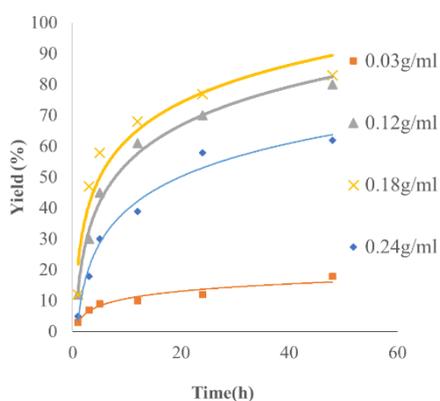
| Entry | Time[h] | Mn      | Mw      | PDI | Yield[%] | SDS[g/ml] |
|-------|---------|---------|---------|-----|----------|-----------|
| 1     | 1       | 3500000 | 7000000 | 2   | 11       | 0.18      |

|          |    |         |          |     |    |      |
|----------|----|---------|----------|-----|----|------|
| <b>2</b> | 2  | 5200000 | 11000000 | 2.1 | 42 | 0.18 |
| <b>3</b> | 12 | 6100000 | 11000000 | 1.8 | 58 | 0.18 |
| <b>4</b> | 24 | 5800000 | 11000000 | 1.9 | 68 | 0.18 |
| <b>5</b> | 48 | 5500000 | 11000000 | 2   | 78 | 0.18 |
| <b>6</b> | 72 | 5200000 | 11000000 | 2.1 | 81 | 0.18 |

**Table.50** スチレンの乳化重合 23 °C モル比 1000 : 1 GPC 結果

| <b>Entry</b> | <b>Time[h]</b> | <b>Mn</b> | <b>Mw</b> | <b>PDI</b> | <b>Yield[%]</b> | <b>SDS[g/ml]</b> |
|--------------|----------------|-----------|-----------|------------|-----------------|------------------|
| <b>1</b>     | 1              | 3600000   | 8000000   | 2.2        | 6               | 0.24             |
| <b>2</b>     | 2              | 3400000   | 8200000   | 2.4        | 18              | 0.24             |
| <b>3</b>     | 12             | 3500000   | 8700000   | 2.5        | 30              | 0.24             |
| <b>4</b>     | 24             | 3300000   | 8700000   | 2.6        | 51              | 0.24             |
| <b>5</b>     | 48             | 3700000   | 8700000   | 2.3        | 58              | 0.24             |
| <b>6</b>     | 72             | 3600000   | 8600000   | 2.4        | 58              | 0.24             |

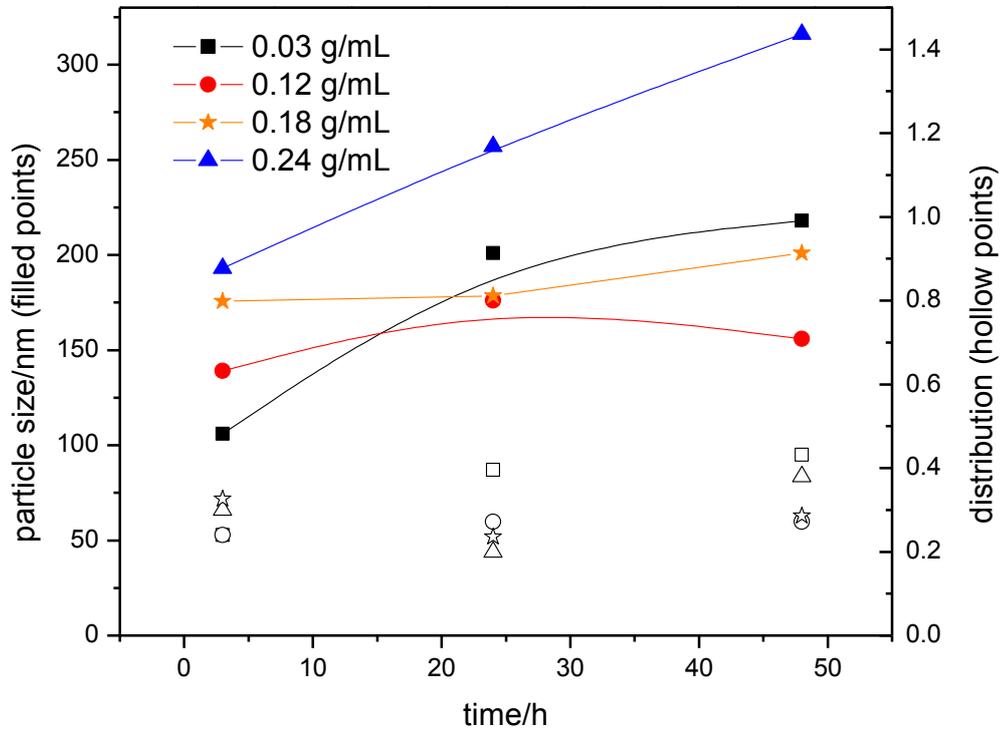
## <結果・考察>



まず初めに SDS 量が 0.03g/ml の時には粒子径は 0.1 $\mu$ m~0.2 $\mu$ m であった。一方で SDS 量を 0.24g/ml にすると粒子径は不安定で 190 $\mu$ m から 320 $\mu$ m に増大した。SDS 量が 0.12g/ml と 0.18g/ml の時では粒子径が安定していた。

以下の図は重合時間と SDS の量によって異なった収率の比を表している。

SDS の濃度においても 10 時間から 24 時間重合までは収率は単調に増加していることが確認できた。SDS の量が 0.03g/ml の時に 48 時間重合では収率は 22%であった。そして、SDS の量を 0.03g/ml から 0.12g/ml にした時には収率は 59%も増加した。しかしながら、SDS の量を 0.24g/ml にした時には収率が下がり 57%となった。このことから SDS の量の最適条件があり、ミセルが安定しているのは 0.12-0.18g/ml であると考えられる。



## 第 四 章 結 論 ・ 考 察

本研究では、有機ホウ素化合物と酸素をラジカル開始剤として用いてスチレンのラジカル重合を行い、以下のことを見出した。

I 有機ホウ素化合物（トリブチルボラン、アルキル-9-BBN）を用いたラジカル重合は、塊状・溶液・懸濁重合において種々の重合条件でポリマーが得られることを確認した。

II アルコール系溶媒において、室温下では有機ホウ素化合物(トリブチルボラン)を用いた重合反応が進行しなかった。

III 有機ホウ素化合物（特に 9-BBN）を用いた乳化重合法では室温下において高収率 (>95%)、超高分子量体 (>100000000) のポリスチレンを合成できた。

TBB を用いたときに塊状重合、溶液重合において収率は大きくなったが分子量は比較的小さかった。その理由として考えられるのはラジカル濃度が高く、連鎖移動反応やカップリング反応、停止反応、不均化反応などが積極的に起こる環境であったためであると考えられる。またトルエンなどの溶媒ではラジカルが連鎖移動反応しやすかったため分子量があまり伸びなかったと考察した。

9-BBN によるポリスチレンの乳化重合法は収率、分子量とも大きくなった。開始剤を多く入れることでたくさんのラジカルが発生しラジカル反応比率は高くなる。アルキル-9-BBN の場合、一定量以上のアルキル-9BBN があるということはラジカルがたくさん発生してしまい、停止反応や不均化反応が積極的に起こる原因となる。そのため効果的な量のラジカル濃度になるように量を調整する必要がある。

## 第五章 実験の部

### 5-1. 試薬・機器・測定条件

- ・原料に用いたスチレンの試薬は市販品をシリカゲルにより重合禁止剤と水を除いて利用した。
- ・開始剤に用いたトリブチルボラン (TBB) の試薬は 0.5M in Toluene を利用した。
- ・開始剤に用いた 9-BBN の試薬は 0.5M in THF を利用した。
- ・トリブチルボランはアルゴン雰囲気下で扱い、重合もアルゴン雰囲気下で行った。
- ・9-BBN はアルゴン雰囲気下で扱い、重合もアルゴン雰囲気下で行った。
- ・反応に用いた O<sub>2</sub> はモノマーと溶媒に含まれる溶存酸素を用いた。
- ・反応に用いた溶媒、抽出溶媒、安定剤は、市販品をそのまま用いた。
- ・<sup>1</sup>H NMR スペクトルは、重 THF を溶媒とし測定した。測定には、BRUKER Ascend TM 400 を使用した。
- ・GPC は、スペクトル用クロロホルム溶媒、カラム KF-806L、KF-804L (Shodex 社製)、ポンプ日本分光 PU-2080、UV 検出器 TOSOH UV-8020、RI 検出器 日本分光 RI-2031、カラムヒーターTOSHO CO-8020、PS(polystyrene) Standard を用いた。
- ・IR スペクトルは、島津製作所の IR Prestige-21/IR Affinity-1/FTIR-8400S を用いて測定した。

### 5-2. 実験方法

#### 5-2-1 トリブチルボランの薄め液の作成方法

トリブチルボラン (アルキルアルミからの支給品) をグローブボックス内にてニプロシリンジ 5ml を用いて(2ml, 9mmol) を加え、それをアルゴンバブリングして脱気したトルエン溶媒 20ml をもちいてアルゴン雰囲気下にて 0.5M トリブチルボラン溶液を作成した。この作成した TBB Toluene 溶液をスチレンのラジカル重合の開始剤として用いた。

#### 5-2-2 スチレンの重合

20 mL 試験管にスチレン (3 mL, 10mmol) を入れ、その後トリブチルボラン (0.1 mL, 0.5 mmol) を加えた。試験管にキャップで閉じ、アルミブロックに入れ、それをホットプレートで 80°Cまで加熱、攪拌しながら行った。

同様の手順でキャップを取り付けたもの、トリブチルボランを加える前にスチレンから重合禁止剤取り除きを 5分ほど argon bubbling させたものを試した。

#### 5-2-3 スチレンの溶液重合

20 mL 試験管にアルゴンバブリングして置換した溶媒 7ml を加え、スチレン (3 mL, 10mmol) を入れ、その後トリブチルボラン (0.1 mL, 0.5 mmol) を加えた。試験管にキャップで閉じ、アルミブロックに入れ、室温にて、攪拌しながら行った。同様の手順でキャップを取り付けたもので重合した。

### 5-2-3 スチレンの溶液重合

アルゴン雰囲気下で、スチレン(脱水)3.4 ml(30 mmol)を加え攪拌させた。次に、9-BBN0.2 ml(0.1 mmol)を滴下し、反応させた。反応後は、メタノール沈殿によってポリマーを析出させ、ろ過することでポリマーとモノマーを分離した。得られたポリマーは、真空乾燥した。

### 5-2-3 スチレンの懸濁重合

アルゴン雰囲気下で、スチレン(脱水)3.4 ml(30 mmol)を加え攪拌させた。次に、9-BBN0.2 ml(0.1 mmol)を滴下し、反応させた。反応後は、メタノール沈殿によってポリマーを析出させ、ろ過することでポリマーとモノマーを分離した。得られたポリマーは、真空乾燥した。

### 5-2-1 9-BBN とスチレンのヒドロホウ素化

アルゴン雰囲気下で 50ml 2 ロナスフラスコにスチレン(脱水)0.9 ml(10 mmol)を加え、30 分アルゴンバブリングした。次に、9-BBN (0.5M in THF)20 ml(10 mmol)を加え、2 時間攪拌した。その後、ナスフラスコから約 3 ml 取り、NMR 測定を行った。NMR 測定では alkyl-9-BBN が出来ていることが確認された。

### 5-2-2 9-BBN を開始剤としたスチレンの塊状重合

アルゴン雰囲気下で、スチレン(脱水)3.4 ml(30 mmol)を加え攪拌させた。次に、9-BBN0.2 ml(0.1 mmol)を滴下し、反応させた。反応後は、メタノール沈殿によってポリマーを析出させ、ろ過することでポリマーとモノマーを分離した。得られたポリマーは、真

空乾燥した。

#### 5-2-4 9-BBN を開始剤としたスチレンの溶液重合

アルゴン雰囲気下で、試験管に THF(脱水)または、Ethanol(脱水)8 ml を溶媒として加え、次にスチレン(脱水)3.2 ml(30mmol)を加え攪拌させた。最後に、9- BBN 0.2 ml (0.1 mmol)を滴下し、反応させた。反応後は、メタノール沈殿によってポリマーを析出させ、ろ過することでポリマーとモノマーを分離した。得られたポリマーは、真空乾燥した。

#### 5-2-5 9-BBN を開始剤としたスチレンの溶液重合

アルゴン雰囲気下で、2 ロナスフラスコに蒸留水 30 ml を溶媒として加え、次にスチレン(脱水)3.4 ml(30 mmol)を加え攪拌させた。最後に、9- BBN0.2 ml(0.1 mmol)を滴下し、反応させた。反応後は、メタノール沈殿によってポリマーを析出させ、ろ過することでポリマーとモノマーを分離した。得られたポリマーは、真空乾燥した。

#### 5-2-6 9-BBN を開始剤としたスチレンの安定剤を用いた懸濁重合

アルゴン雰囲気下で、2 ロナスフラスコに PVP160 mg (水に対して 1wt%) を加え、次に蒸留水 16ml を溶媒として加え 30 分攪拌した。続いて、スチレン(脱水)6.8ml (30mmol)を加え 30 分攪拌させた。最後に、9- BBN 0.2 ml (0.1 mmol)を滴下し、反応させた。反応後は、メタノール沈殿によってポリマーを析出させ、ろ過することでポリマーとモノマー、PVP を分離した。得られたポリマーは、真空乾燥した。

#### 5-2-7 9-BBN を開始剤としたスチレンの溶液重合

アルゴン雰囲気下で、試験管に THF(脱水)または、Ethanol(脱水)、Toluene(脱水)8 ml を溶媒として加え、次にスチレン 3.2 ml(30 mmol)を加え攪拌させた。最後に、9- BBN0.2 ml(0.1 mmol)を滴下し、反応させた。反応後は、メタノール沈殿によってポリマーを析出させ、ろ過することでポリマーとモノマーを分離した。得られたポリマーは、真空乾燥した。

#### 5-2-8 9-BBN を開始剤としたスチレンの安定剤を用いた懸濁重合

アルゴン雰囲気下で、2 ロナスフラスコに PVP320 mg(水に対して 1wt%)を加え、次に蒸留水 30 ml を溶媒として加え 1 時間攪拌した。続いて、スチレン 3.2ml(30 mol)を加え 15 分攪拌させた。最後に、9- BBN 0.2 ml (0.1 mmol)を滴下し、反応させた。反応後は、メタノール沈殿によってポリマーを析出させ、ろ過することでポリマーとモノマー、PVP を分離した。得られたポリマーは、真空乾燥した。

#### 5-2-8 9-BBN を開始剤としたスチレンの安定剤を用いた懸濁重合

アルゴン雰囲気下で、2 ロナスフラスコに SDS 240 mg(水に対して 4wt%)を加え、次に蒸留水 30 ml を溶媒として加え 1 時間攪拌した。続いて、スチレン 3.2ml(30 mmol)を加え 1 時間攪拌させた。最後に、alkyl-9- BBN 0.2 ml(0.1 mmol)を滴下し、反応させた。反応後は、メタノール沈殿によってポリマーを析出させ、ろ過することでポリマーとモノマー、PVP を分離した。得られたポリマーは、真空乾燥した。

#### <GPC 測定>

試料 0.5 mg に GPC 測定用移動相 (HPLC 用クロロホルム) 1 ml を加えて溶解し、その溶液を疎水性もしくは親水性フィルターでろ過した後、下記条件にて測定を行った。

カラム温度： 40 °C

移動相：クロロホルム

試料濃度：0.1 %(w/v)

注入量：0.5 mL

流量：1.0 mL/min

分子量換算：PS 換算/標品換算法

## 第六章 参考文献

- 1) Brown,H.C.Hydroboration; Benjamin, W.A.Inc.: New York, 1962.
- 2) Chung,T.CMacromolecules 1989, 21, 865
- 3) Tamakrishanan, S.; Chung,T.C.Macromolecules 1989, 22, 3181.
- 4) Alwyn G. Davies 2008 JULY, 361-375

Autooxidation of organoboranes and related organometallics: radicals and their ramifications

- 5) 畔田博文・福田知博・森康貴・伊藤研策・遠藤洋史・佐藤久美子(2016)『これでわかる基礎高分子化学』三共出版.
- 6) 上垣外 正己・佐藤 浩太郎 「ネットワークポリマー」 Vol. 30 No. 5 (2009)
- 7) Vollhardt K. Peter C. ボルハルト・ショアー現代有機化学 上 (2012) 646-648 化学同人
- 8) T. C. Chung ,\* W. Janvikul , and H. L. Lu J. Am. Chem. Soc., 1996, 118 (3), pp 705–706