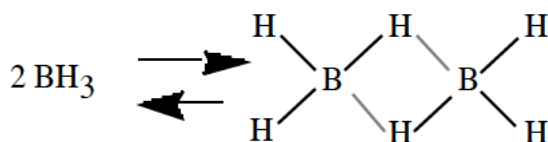
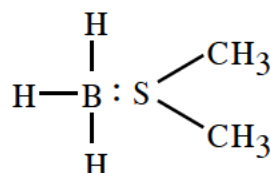


【緒言】モノボランは不安定でScheme1に示すようにジボランの形で存在する。このジボランは常温常圧では気体で、しかも空気中において自然発火するため実験室でも取扱いは容易ではない。しかし、モノボランはルイス塩基と錯体化させることで安定化できる。ところで、このボラン-ルイス塩基錯体の一種であるScheme2に示すボラン-メチルスルフィド錯体(BMS)のラジカル重合開始能については、これまで当研究室で種々検討してきた。本研究では、BMSの重合開始能に関するこれまでの実験結果と対比し、この重合の従来のラジカル重合には認められない特異的な重合挙動について検討し、得られた知見から、その広い分野における応用の可能性を考える。

Scheme 1. Borane (BH₃).Scheme 2. Borane-methylsulfide
Complex (BMS).

【実験】重合はパイレックス製褐色重合管内で行った。この重合管にラジカル重合禁止剤であるHQやBHTなどの固体の添加剤があるときは差秤法で精秤して添加する。ここにメカニカルピペットを用いて常法で精製したモノマーと溶媒(和光：クロマトグラフィー用超高純度試薬)を仕込む。ラジカル連鎖移動剤である1-DTの添加に関しては液体であるため、モノマー・溶媒を仕込んだ後に添加をする。この重合管をラバーセプタムキャップで密閉した。その後十分に攪拌し重合管内を均一状態にした。ラバーセプタムキャップをとおしてマイクロシリンジでBMS(Aldrich：2.0MTHF溶液)を注入することで重合を開始し、所定温度で一定時間反応を行った。この重合管を所定温度にコントロールされたウォーターバスに移し換えた時点で重合開始とした。所定時間経過後、強攪拌した100mlビーカー内の貧溶媒中に重合反応溶液を投ずることで重合反応を停止した。転化率は、沈殿したポリマーを濾過分別した後、真空乾燥器内で50℃でフルバキューム下、一昼夜減圧乾燥後に重量法で求めた。生成ポリマーの分子量及び分子量分布は、GPCを用い標準ポリスチレン換算で算出した。

【結果と考察】一例として、Table1にBMSを開始剤とするアクリル酸ノルマルブチル(*n*-BA)の空気雰囲気下及びアルゴン雰囲気下60℃におけるバルク重合の結果を示した。当研究室のこれまでの多くの検討結果では、他のボラン-ルイス塩基錯体を重合開始剤に用いた場合とは異なり、いずれの場合も重合は速やかに進行し、高分子量のポリマーが得られる似たような重合挙動を示した。この他にも、種々重合条件を変更して詳しく検討した。

Table 1. Polymerization of *n*-BA Initiated with BMS in Bulk^a

Reaction Time (min)	Atmosphere	Conversion (%)	Mn^b	Mw/Mn^b
10	Air	4.8	721200	2.30
20	Air	9.6	337600	2.95
30	Air	10.9	258700	3.89
60	Air	13.5	310900	3.07
10	Argon	5.2	452900	2.82
20	Argon	6.7	942700	2.34
30	Argon	8.6	599300	2.39
60	Argon	17.6	277400	3.38

^a*n*-BA 7.0 mmol, BMS 0.07 mmol, 60 °C.

^bDetermined by GPC with standard polystyrenes (eluent: THF).