

立体規則性ポリメチルメタクリレイトの 双極子モーメント

島 美喜子*・佐藤 真理*・渥美みはる*・畑田 耕一**

(Received November 30, 1993)

I. 序 論

高分子の各構造単位に極性基がある場合、その高分子鎖の全体としての二乗平均双極子モーメント $\langle m^2 \rangle$ は非摂動鎖の二乗平均鎖両端間距離 $\langle r^2 \rangle$ と同様、分子鎖の conformation に依存する量となる。双極子モーメントの値は実験的にはポリマー溶液の誘電率と密度あるいは屈折率の測定から求めることができるが、一方、理論的には高分子形態に関して結合角、内部回転角、コンホメーション・エネルギー等のパラメータが決まれば“回転異性状態”モデルに基づく統計的計算により $\langle m^2 \rangle$ の値を算出することが可能である。したがって、双極子モーメントの実験値と計算値とを対比することにより、分子鎖の形態や側鎖の回転状態等に対する知見を得ることができる。

ポリメチルメタクリレイト (PMMA) の双極子モーメントについては古くから研究が行われ、多くの実験結果が報告されている。¹⁻⁶⁾ 立体規則性ポリマーが発見されて以来は、立体規則性が $\langle m^2 \rangle$ の値にどのように影響するかということも問題にされてきた。高分子鎖の conformation はその立体化学的組成に依存すべきであろうから、イソタクチック (iso) PMMA とシンジオタクチック (syn) PMMA とでは $\langle m^2 \rangle$ の値も恐らく異なるであろうと予想される。立体規則性 PMMA の双極子モーメントに関する実験的研究は主として 1960 年代に行われており、Pohl ら、⁴⁾ Salovey, ⁵⁾ Roig ら⁶⁾により結果が報告された。(Table III 参照)。その後、“回転異性状態”モデルに基づく、高分子鎖の conformation の統計的計算方法が Flory によって提案され、⁷⁾ 種々なポリマーについて計算が行われるようになった。iso-PMMA と syn-PMMA の conformation に関する統計的計算は Flory およびそのグループの人達によって行われ、 $\langle r^2 \rangle$ に対する計算結果が 1980 年代に報告されている。⁸⁻¹⁰⁾ また、PMMA の双極子モーメントについては Birshtein らが、Flory らによって求められた幾何的パラメータ、コンホメーション・エネルギー等を用いて計算を行ない、iso-PMMA および syn-PMMA に対する $\langle m^2 \rangle$ の計算値を報告している。¹¹⁾ したがって、現在は $\langle m^2 \rangle$ の測定値を計算結果と比較して立体規則性と conformation との関係を論ずることが可能になったが、主として 1960 年代に行われた PMMA の双極子モーメントの実験値にはその信頼性について種々問題があるように思われる。まず、試料の立体規則性の程度が高くないこと、また、tacticity が必ずしも明確でないこと等の点があげられる。また、当時の双極子モーメントの測定値の精度が十分高くはないことも問題である。

* 東京女子大学文理学部

** 大阪大学基礎工学部

Table I. Characteristics of PMMA samples

Polymer	Initiator	Tacticity (%)			\overline{M}_n^c	$\overline{M}_w/\overline{M}_n^c$
		<i>mm</i>	<i>mr</i>	<i>rr</i>		
<i>iso</i> -PMMA ^a	<i>t</i> -C ₄ H ₉ MgBr	97	2	1	33,000	1.25
<i>syn</i> -PMMA ^b	<i>t</i> -C ₄ H ₉ Li-(C ₂ H ₅) ₃ Al	1	12	87	34,100	1.22

^a Prepared in toluene at -60°C.^b Prepared in toluene at -78°C, [Li/Al]=1/3 mol/mol.^c Determined by GPC.

メチルメタクリレイトのアニオン立体規則性重合の研究は近年、特にこの10年間に著しく進展し、また NMR 法による tacticity の測定精度の向上と共に現在は立体規則性の高い、かつ tacticity の明確な *iso*-PMMA および *syn*-PMMA 試料を作成することが可能になった。¹²⁻¹⁶⁾ 一方、誘電率の測定装置も改善され、¹⁷⁾ 例えば PMMA の双極子モーメント μ についていえば以前より1けた高い精度、すなわち $\Delta\mu = \pm 2 \times 10^{-3}$ D (debye) の誤差範囲内で測定値を求めることができるようになった。

本研究は tacticity が高く、かつ明確な *iso*-PMMA および *syn*-PMMA の試料について、信頼性の高い双極子モーメントの測定値を求め、計算結果と比較、検討することにより、それらの conformation に対する知見を得ることを目的として行われたものである。

II. 実 験

1. ポリマー試料の作製

iso-PMMA は *t*-C₄H₉MgBr を開始剤に用い、トルエン中、-60°C での重合により、また、*syn*-PMMA はトルエン中、-78°C で *t*-C₄H₉Li-(C₂H₅)₃Al を開始剤とする重合によって作成した。

¹H NMR 法で測定した tacticity は *iso*-PMMA では *mm*=97% (isotactic triad), *syn*-PMMA では *rr*=87% (syndiotactic triad) であった。試料の分子量は Shodex Column A-80 (50 cm×2) を用いた JASCO FIC-A10 クロマトグラフによる GPC 測定から求めた。数平均分子量 \overline{M}_n および重量平均分子量 \overline{M}_w と \overline{M}_n との比は *iso*-PMMA では $\overline{M}_n = 3.30 \times 10^4$, $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 1.25$, *syn*-PMMA に対しては $\overline{M}_n = 3.41 \times 10^4$, $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 1.22$ であった。Table I に各試料の重合条件, \overline{M}_n , $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ の値を示した。

2. 誘電率および密度の測定

ポリマー溶液の誘電率は General Radio 社製 1620A 型の Capacitance Bridge を用い、振動数 10 KHz で測定を行なった。電極セルは二重壁の pyrex 管内に三端子型・同心円筒形の白金電極をセットしたものである。電気容量は空気について 38.32 pF, 測定に必要な溶液量は約 50 ml である。装置の詳細については文献 17 a に述べた。測定中、セルはシリコン油浴に浸漬、 $\pm 0.01^\circ\text{C}$ の誤差範囲内で温度制御を行なった。測定溶媒としてはベンゼンを用いた。ベンゼンは Molecular Sieve 4A で乾燥後、蒸留し、更に再度 Molecular Sieve を通して精留することにより精製した。誘電率の測定に用いたポリマー溶液の濃度

Table IIa. Dipole moments of *iso*-PMMA measured in benzene at various temperatures.

Temp. °C	α	β gcm ⁻³	p_2 cm ³ g ⁻¹	P_2 cm ³ mol ⁻¹	μ^a debye	D_r^b
25	2.377	0.2759	0.6802	68.10	1.457	0.710
30	2.328	0.2787	0.6742	67.50	1.459	0.712
35	2.280	0.2815	0.6680	66.88	1.461	0.714
40	2.231	0.2842	0.6617	66.25	1.461	0.714
45	2.182	0.2870	0.6552	65.60	1.461	0.714
50	2.134	0.2898	0.6486	64.94	1.461	0.714
55	2.085	0.2925	0.6418	64.26	1.460	0.714

Table IIb. Dipole moments of *syn*-PMMA measured in benzene at various temperatures.

Temp. °C	α	β gcm ⁻³	p_2 cm ³ g ⁻¹	P_2 cm ³ mol ⁻¹	μ^a debye	D_r^b
25	2.009	0.2938	0.6041	60.49	1.323	0.568
30	1.981	0.2865	0.6051	60.59	1.336	0.597
35	1.953	0.2791	0.6061	60.69	1.349	0.609
40	1.924	0.2718	0.6071	60.78	1.362	0.620
45	1.896	0.2645	0.6080	60.88	1.374	0.631
50	1.867	0.2572	0.6089	60.97	1.387	0.643
55	1.839	0.2498	0.6098	61.05	1.399	0.655

^a Dipole moment per repeating unit in PMMA, calculated by eq 2,

$\mu^2 = \{9kT/(4\pi N_A)\} (P_2 - R_{m,D})$, in which 24.72 cm³ was used as the value of $R_{m,D}$.

^b $D_r = \langle m^2 \rangle / n\mu_0^2 = \langle \mu^2 \rangle / \mu_0^2$ is the dipole moment ratio in which μ_0 is the dipole moment of repeating unit and n , the number of units; the dipole moment of methyl propionate, 1.73 D, was used as μ_0 .

範囲は重量分率 w で 0.005~0.025 で、25° から 55°C まで温度を変化させ、7 温度で測定を行った。

ポリマー溶液の密度は容量、約 10 ml のメスフラスコ型毛細管密度計を用いて測定した。

III. 結果および考察

1. *iso*-PMMA および *syn*-PMMA の双極子モーメントおよびその温度依存性

誘電率 ϵ と密度 ρ の測定結果を Table II に示した。PMMA の構造単位当りの平均双極子モーメント μ は誘電率と密度の測定値から Debye 理論¹⁸⁾に基づく標準的な方法により求めた。

濃度 $w \rightarrow 0$ におけるポリマーの比分子極 p_2 は Halverstadt-Kumler 式¹⁹⁾により求める。

$$p_2 = p_1 \left(1 + \frac{3\alpha}{(\epsilon_1 - 1)(\epsilon_1 + 2)} - \frac{\beta}{\rho_1} \right) \quad (1)$$

ただし、 $\alpha = d(\epsilon_{12} - \epsilon_1)/dw$, $\beta = d(\rho_{12} - \rho_1)/dw$, 添字 1, 2, 12 はそれぞれ溶媒, ポリマー,

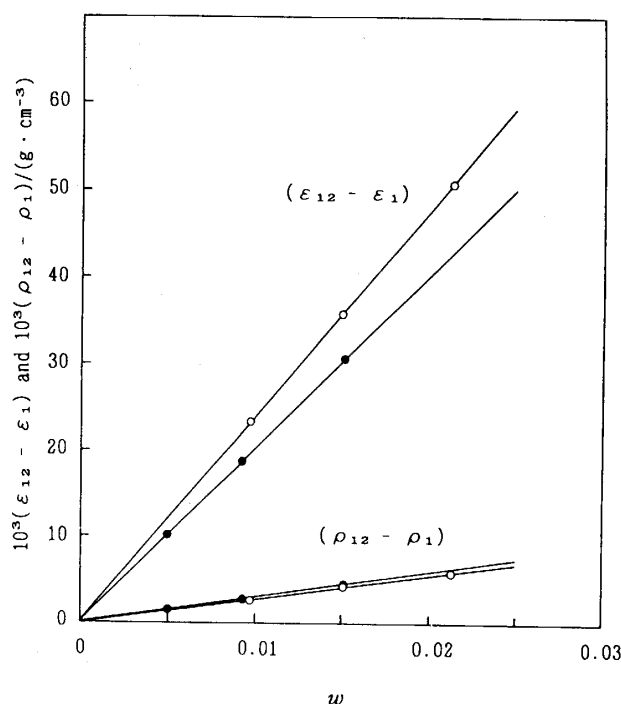


Fig. 1. Plots of $(\epsilon_{12}-\epsilon_1)$ versus w and Plots of $(\rho_{12}-\rho_1)$ versus w for *iso*-PMMA (○) and *syn*-PMMA (●) in benzene at 25°C.

(ϵ , dielectric constant; ρ , density; w , weight fraction of polymer;)

溶液を表わす。ポリマーの構造単位分子分極 $P_2 (=p_2 \cdot M_0; M_0, \text{構造単位分子の分子量})$ とすると、その双極子モーメント μ は次式を用いて算出することができる。

$$\mu^2 = \{9kT/(4\pi N_A)\} (P_2 - R_{m,D}) \quad (2)$$

ただし、 k は Boltzmann 定数、 N_A は Avogadro 定数、 T は温度である。 $R_{m,D}$ は D 線に対する分子屈折であり、(2) 式では電子分極と原子分極の和が $R_{m,D}$ に等しいとする近似が用いられている。 $R_{m,D}$ の値は原子屈折の和として算出した。

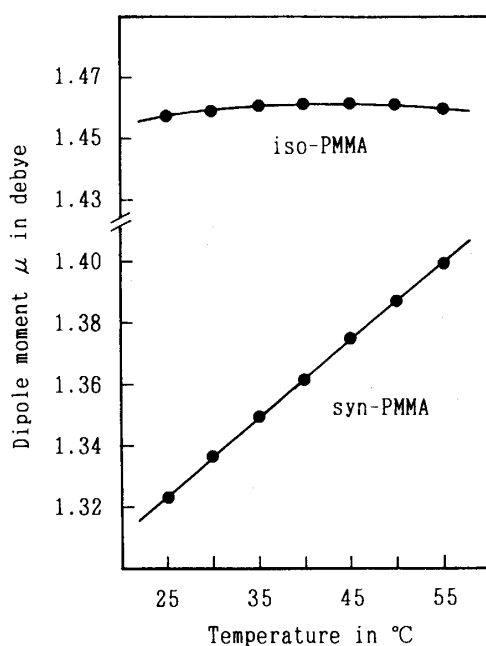
Table II に *iso*-PMMA および *syn*-PMMA の分子分極 P_2 および α, β の値と (2) 式により算出した双極子モーメント μ の値を示した。

$c \rightarrow 0$ における $\alpha = d(\epsilon_{12}-\epsilon_1)/dw$ および $\beta = d(\rho_{12}-\rho_1)/dw$ の値は、それぞれ $(\epsilon_{12}-\epsilon_1)$ vs. w および $(\rho_{12}-\rho_1)$ vs. w の plots から得られた直線関係より求めたが、Fig. 1 にこれらの Plots の 1 例を示した。双極子モーメントの測定結果から *iso*-PMMA と *syn*-PMMA では μ の値が異なることが明らかになったが、これは tacticity が分子鎖の conformation に影響するであろうことから予想された結果といえる。*iso*-PMMA の μ は 25°C から 55°C に至るいずれの温度においても常に *syn*-PMMA の μ より大きい値を与えた。例えば、ベンゼン溶液、25°C において得られた μ の値は *iso*-PMMA では 1.457D, *syn*-PMMA では 1.323D であり、その差は測定誤差をはるかに上まわるものである。

Table III には比較のため、これまでに報告されている PMMA の双極子モーメントの測定値を示した。本研究で得られた PMMA の μ の値は以前に報告された値と傾向としては

Table III. Dipole moments of PMMA reported in literature

Polymer	Solvent	t °C	μ debye	Reference
atac-PMMA	benzene	10	1.36	M. Shima ¹⁾ (1962)
	benzene	40	1.41	
	benzene	25	1.38	
iso-PMMA	benzene	30	1.43	J. Marchal <i>et al.</i> ³⁾ (1958)
syn-PMMA	benzene	30	1.27	
iso-PMMA	benzene	25	1.51	R. Salovey ⁵⁾ (1961)
syn-PMMA	benzene	25	1.45	
iso-PMMA	toluene	25	1.34	A. Roig <i>et al.</i> ⁶⁾ (1968)
	toluene	40	1.35	
	toluene	25	1.30	
syn-PMMA	toluene	40	1.32	
	toluene	25	1.32	
iso-PMMA	benzene	25	1.457	Present study
syn-PMMA	benzene	40	1.461	
	benzene	25	1.323	
	benzene	40	1.362	


 Fig. 2. Temperature dependence of dipole moments μ for iso-PMMA and syn-PMMA in benzene.

大体、一致していることがみられる。本論文の著者の1人(島)によって以前、1960年代に測定された atactic PMMA の μ ¹⁾ は iso-PMMA と syn-PMMA の μ の中間の値になっている。

Fig. 2 は双極子モーメントの温度依存性を示したものであるが、iso-PMMA と syn-PMMA とでは著しい相違のあることが注目される。25°C から 55°C まで温度を上げてても iso-PMMA の μ の値はほとんど変わらないが、syn-PMMA の μ は温度と共に増大していく。例えば 25°C と 55°C における μ の値は iso-PMMA ではそれぞれ 1.457D, 1.460D であるが、syn-PMMA では 1.323D から 1.399D へと増大する。syn-PMMA の μ の温度係数は $d \ln \langle \mu^2 \rangle / dT = 3 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ となる。iso-PMMA と syn-PMMA の双極子モーメント μ の値の相違は PMMA 分子の側鎖極性基

の配向の相違に起因するものであろうと思われる。固体での iso-PMMA と syn-PMMA はかなり、異なる性質を示すことが知られているが、その一つはガラス転移点 T_g の著しい差である。同一分子量の iso-PMMA および syn-PMMA について測定された T_g がそれぞれ 51°C および 120°C という報告がある。¹²⁾ また、ベンゼンに対する溶解性も iso-PMMA と syn-PMMA とではかなり異なり iso-PMMA の方が溶け易い。これらの点から PMMA

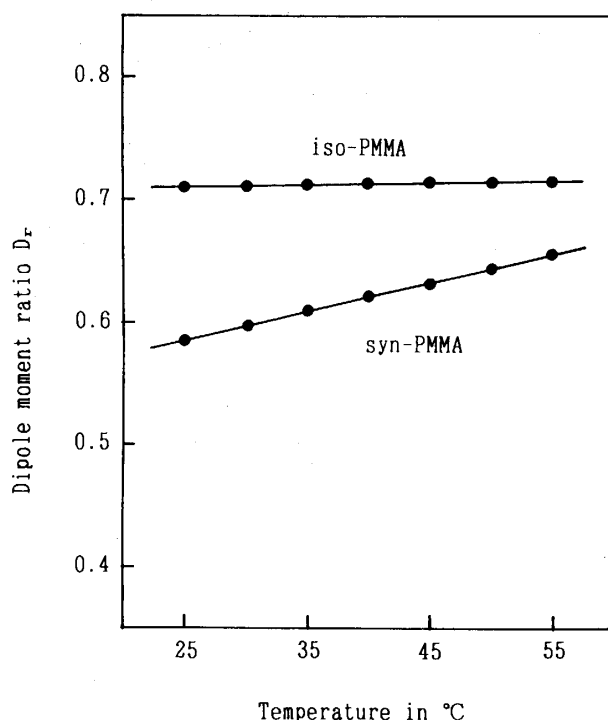


Fig. 3. Dipole moment ratios D_r as a function of temperature, for *iso*-PMMA and *syn*-PMMA in benzene.

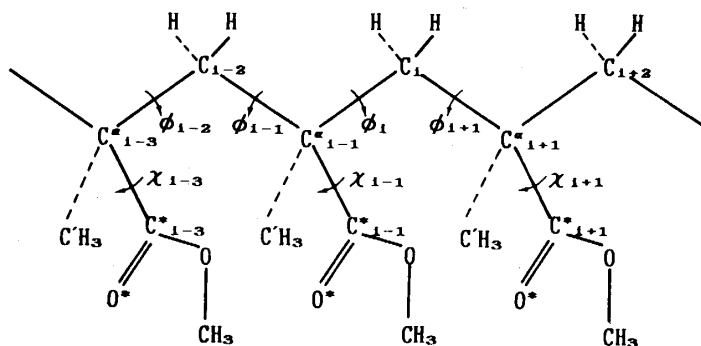


Fig. 4. A part of *iso*-PMMA chain. $\angle \text{CC}^{\alpha}\text{C} = 110^{\circ}$, $\angle \text{C}^{\alpha}\text{CC}^{\alpha} = 122^{\circ}$, $\angle \text{C}'\text{C}^{\alpha}\text{C}^* = 109.5^{\circ}$.

分子鎖のセグメント運動—特に側鎖極性基の内部回転を含む—は *iso*-PMMA より *syn*-PMMA の場合の方がより多くの制限を受けているであろうことが推測される。Fig. 2 にみられるように *syn*-PMMA の双極子モーメントの著しい温度依存性は側鎖極性基の内部回転の阻害の程度が温度と共に変ることを示すものとして解釈することができるであろうと思われる。

3. 双極子モーメントの測定値と計算結果との比較

立体規則性 PMMA の分子鎖の conformation の統計的計算についてはすでに多くの研究が報告されている。⁸⁻¹⁰⁾ Birshstein ら¹¹⁾は“回転異性状態”近似に基づく Flory の方法⁷⁾を用いて *iso*- および *syn*-PMMA の二乗平均双極子モーメント $\langle m^2 \rangle$ の計算を行なった。彼等の計算結果と測定値との比較を行うため、まず、その計算方法、用いたパラメータ等

の概略を説明する。Fig. 4 は *iso*-PMMA 分子鎖の一部を示したものである。 ϕ は主鎖 C-C 結合の周りの回転角, χ は側鎖極性基 ($-\text{COOCH}_3$) の内部回転の角度である。計算に必要な幾何的パラメータ, コンホメーション・エネルギー等は前に Flory らによって求められた値を用いており,⁸⁾ 結合角は Fig. 4 に示した通りである。主鎖骨格の C-C 結合の周りの回転については *trans* (*t*) と *gauche* (*g*) の二つの回転異性状態が優先すると仮定している。 g' はコンホメーション・エネルギーが高くなるため排除した。したがって, この内部回転の特性は 2×2 次の統計重率の行列で表わされることになる。 C^α と結合する一対のボンドの付近の回転に対する U' 行列は

$$U' = \begin{matrix} & \begin{matrix} t & g \end{matrix} \\ \begin{matrix} t \\ g \end{matrix} & \begin{vmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 0 \end{vmatrix} \end{matrix} \quad (3)$$

となり, 隣接する C^α の間のボンドの回転に対する行列 U'' は以下のように与えられる。

$$U''_{iso} = \begin{matrix} & \begin{matrix} t & g \end{matrix} \\ \begin{matrix} t \\ g \end{matrix} & \begin{vmatrix} 1 & a \\ a & a^2/b \end{vmatrix} \end{matrix} \quad (4a)$$

$$U''_{syn} = \begin{matrix} & \begin{matrix} t & g \end{matrix} \\ \begin{matrix} t \\ g \end{matrix} & \begin{vmatrix} b & a \\ a & a^2/b \end{vmatrix} \end{matrix} \quad (4b)$$

ただし, $a = w'/\eta \cdot w''$, $b = w'^2/w \cdot w''$ である。 η および 1 はそれぞれ *t* および *g* 異性状態に対する統計重率, w , w' および w'' は二次相互作用を表わす統計重率で w は $\text{CH}_2 \cdots \text{CH}_2$ あるいは $\text{CH}_2 \cdots \text{CH}_3$, w' は $\text{R} \cdots \text{CH}_2$ あるいは $\text{R} \cdots \text{CH}_3$, w'' は $\text{R} \cdots \text{R}$, (R は $-\text{COOCH}_3$ 基) 間の相互作用に基づくものである。Flory らによれば a および b に対して次式が与えられた。⁸⁾

$$\begin{aligned} a &= 1.6 \exp(-E_a/RT) \\ b &= 1.4 \exp(-E_b/RT) \end{aligned} \quad (5)$$

ここで, 300K において $E_a = 1.1 \text{ kcal/mol}$, $E_b = -0.6 \text{ kcal/mol}$ とすれば $a = 0.26$, $b = 3.8$ となる。

Birshtein らはこれらのエネルギー・パラメータを用い, PMMA 分子鎖の conformation の計算を行ったが, *iso*-PMMA では *tt* が優先的で $w_{tt} = 75\%$, 残りの 25% は *tg* ($=gt$) すなわち $w_{tg(=gt)} = 25\%$, *syn*-PMMA では $w_{tt} = 90\%$, $w_{tg(=gt)} = 10\%$ という結果を得た。*gg* コンホメーションは *iso*- および *syn*-PMMA のいずれにおいても見出されなかった。

$\text{C}^\alpha\text{-C}^*\text{ボンド}$ の周りの回転角 χ は $-\text{COOCH}_3$ 基の $\text{C}^*=\text{O}$ ボンドが $\text{C}^\alpha\text{-C}'\text{H}_3$ ボンドに対して *cis* の位置にある時に $\chi = 0^\circ$ と定義する。PMMA 分子鎖の構造単位 $-\text{COOCH}_3$ 基の双極子モーメント ($\mu_0 = 1.80\text{D}$) は $\text{C}^*=\text{O}$ ボンドと同一方向に配向していると仮定する。以上のような条件の下で次の三つの場合について双極子モーメント比, $D_r = \langle \mu^2 \rangle / \mu_0^2$ の計

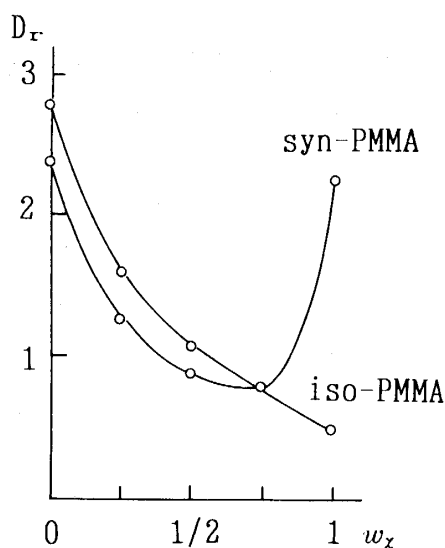


Fig. 5. Dipole moment ratios D_r as a function of the probability w_x of alternating rotational angles $\chi=0^\circ$ and $\chi=180^\circ$.

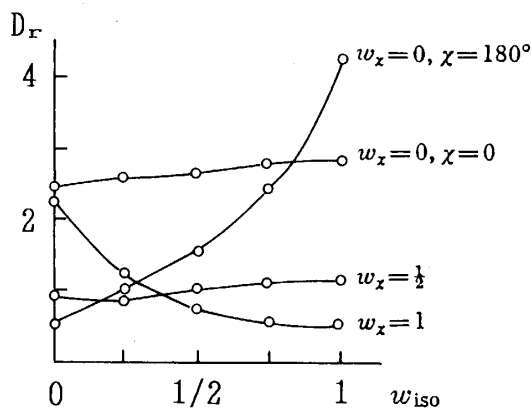


Fig. 6. Dipole moment ratios D_r as a function of isotacticity w_{iso} .

算を行なった。

- (1) $-\text{COOCH}_3$ 基の $\text{C}^\alpha-\text{C}^*$ ボンドの周りの回転は自由回転であると仮定する。
- (2) $-\text{COOCH}_3$ 基の回転は制限されており, $\chi=0^\circ$ あるいは $\chi=180^\circ$ に固定されていると仮定する。
- (3) $-\text{COOCH}_3$ 基の回転角 χ は $\chi=0^\circ$ と $\chi=180^\circ$ との間を確率 w_x で交互に移り得ると仮定する。

(1) の場合, 計算結果は *iso*-PMMA および *syn*-PMMA いずれに対しても D_r の値は 1 より大きくなった。 D_r の測定値は Table II に見られるように, また, 以前に報告された結果においても $D_r \approx 0.57 \sim 0.71$ で, 常に 1 より小さい値が得られている。したがって, (1) の仮定は成立しないと思われる。

Fig. 5 および 6 は Birshtein らの計算結果の一部を引用して示したものであるが, これらから以下ことが明らかになった。*syn*-PMMA に対して $D_r < 1$ となるのは $-\text{COOCH}_3$ 基の回転が $\chi=180^\circ$ に固定されているか, あるいは $\chi=0^\circ$ と $\chi=180^\circ$ の間を確率 w_x ($1/2 \leq w_x \leq 3/4$) で交互に移動するとした場合に限られる。*iso*-PMMA あるいは w_{iso} (isotactic diad の割合) > 0.75 の試料については $\chi=0^\circ$ と $\chi=180^\circ$ との間の交互移動が確率 w_x ($w_x > 1/2$) で起る場合にのみ $D_r < 1$ となる。また, 上のいずれの場合も *syn*-PMMA の D_r は *iso*-PMMA の D_r より常に小さい値が得られる。

Fig. 3 に示された D_r の測定値をみると, 本実験条件内では *syn*-PMMA の D_r は *iso*-PMMA の D_r より常に小さく, 計算結果と同様な傾向を示している。また, *syn*-PMMA と *iso*-PMMA とでは双極子モーメント比 D_r の温度依存性に著しい相違がみられることも上の計算結果に基づいて解釈することができるであろう。*iso*-PMMA に対して, ある温度で $-\text{COOCH}_3$ 基の内部回転に関して $\chi=0^\circ$ と $\chi=180^\circ$ との交互移動の確率 w_x がすでにある程度大きいとすれば, 温度の上昇によって w_x の値はそれ程変化しないであろう。25° ~

55°C 間で *iso*-PMMA の D_r の値のほとんど変化していないということは恐らくこのような理由によるものと思われる。一方, *syn*-PMMA 分子鎖の $-\text{COOCH}_3$ 基の配向には二つの可能性が考えられる。 $\chi=180^\circ$ に固定されているときの D_r の値は $D_r \approx 0.6$ であり, 回転角が $\chi=0^\circ$ と $\chi=180^\circ$ との間で交互にvari得るとして移動確率 $w_\chi (1/2 \leq w_\chi \leq 3/4)$ を導入した場合には $D_r \approx 0.7 \sim 0.8$ が得られる。温度の上昇と共に $-\text{COOCH}_3$ 基の配向が $\chi=180^\circ$ に固定された状態から $\chi=0^\circ$ と $\chi=180^\circ$ との間での交互移動が起るようになると考えれば, *syn*-PMMA の D_r 値が温度上昇と共に増大することを説明することができる。

以上, *syn*-PMMA および *iso*-PMMA の双極子モーメントの測定値を計算結果と比較して考察を試みたが, 最後にいくつかの問題点を指摘しておきたい。理論的な計算においては幾何的パラメータ, コンホメーション・エネルギーパラメータの選択により結果はかなり異なってくるので, 計算値と測定値が定量的に一致するという事は先ず, 無理であろうと思われる。また, 測定に用いた PMMA 試料は *iso*- および *syn*-PMMA いずれも立体規則性の極めて高いものであるが, tacticity 100% ではないのでやはり, 分子鎖内に立体規則性が乱れる部分が存在するであろう。これが分子鎖全体の conformation に多少の影響をもつことはあり得るし, その場合, $\langle m^2 \rangle$ の測定値にも影響する。更に, 溶液中で求めた双極子モーメントの値には用いた溶媒の効果が入ってくる可能性もある。したがって, 本研究で得られた結論は必ずしも決定的なものでなく, 以上述べた点についてはなお, 検討の余地があると思われる。

References

- 1) M. Shima, J. Polym. Sci., **56**, 213 (1962).
- 2) A. Kotera, K. Shimomura, and M. Shima, J. Polym. Sci., Part C, **30**, 233 (1970).
- 3) J. Marchal, and C. Lapp, J. Polym. Sci., **27**, 571 (1958).
- 4) (a) H. A. Pohl, R. Bacsikai, and W. P. Purcell, J. Phys. Chem., **64**, 1701 (1960).
(b) R. Bacsikai, and H. A. Pohl, J. Polym. Sci., **17**, 151 (1960).
- 5) R. Salovey, J. Polym. Sci., **50**, S7 (1961).
- 6) A. Roig, and A. Horta, J. Polym. Sci., Part C, **16**, 3501 (1968).
- 7) P. J. Flory; "Statistical Mechanics of Chain Molecules", Interscience, New York (1969).
- 8) P. R. Sundararajan, and P. J. Flory, J. Am. Chem. Soc., **96**, 5025 (1974).
- 9) M. Vacatello, and P. J. Flory, Macromolecules, **19**, 405 (1986).
- 10) P. R. Sundararajan, Macromolecules, **19**, 415 (1986).
- 11) T. M. Birshtein, A. A. Merkur'yeva, and A. N. Goryunov, Polym. Sci. U.S.S.R., **25**, 143 (1983).
- 12) K. Hatada, T. Kitayama, and K. Ute, Prog. Polym. Sci., **13**, 189 (1988).
- 13) K. Hatada, K. Ute, K. Tanaka, T. Kitayama, and Y. Okamoto, Polym. J., **17**, 977 (1985).
- 14) K. Hatada, K. Ute, K. Tanaka, Y. Okamoto, and T. Kitayama, Polym. J., **18**, 1037 (1986).
- 15) T. Kitayama, T. Shinozaki, E. Masuda, M. Yamamoto and K. Hatada, Polym. Bull., **20**, 505 (1988).
- 16) T. Kitayama, T. Shinozaki, T. Sakamoto, M. Yamamoto, and K. Hatada, Makromol. Chem., Supplement **15**, 167 (1989).
- 17) (a) N. Yamaguchi, M. Sato, and M. Shima, Polym. J., **20**, 97 (1988).
(b) M. Sato, N. Yamaguchi, and M. Shima, Polym. J., **23**, 735 (1991).
(c) M. Shima, M. Sato, and N. Yamaguchi, Makromol. Chem., **192**, 531 (1991).
- 18) (a) P. Debye, "Polar Molecules" Chemical Catalog, New York, 1929.
(b) P. Debye, and F. Bueche, J. Chem. Phys., **19**, 589 (1951).
- 19) I. F. Halverstadt, and W. D. Kumler, J. Am. Chem. Soc., **64**, 2988 (1942).

Dipole Moments of Stereoregular Poly(Methyl Methacrylate)s

Mikiko SHIMA, Mari SATŌ, Miharu ATSUMI and Kōichi HATADA

Synopsis

Iso-PMMA was prepared by using $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{MgBr}$ as the initiator in toluene at -60°C and *syn*-PMMA, by $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}-(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ in toluene at -78°C . Their tacticities determined by NMR measurements are $mm=97\%$ (isotactic triad) and $rr=87\%$ (syndiotactic triad), respectively. Dipole moments of the PMMA samples were determined from measurements of the dielectric constants and densities in dilute benzene solution at seven different temperatures ranging from 25 to 55°C .

The dipole moments of the PMMAs and their temperature dependence showed a marked difference depending on the tacticity of the samples; the *iso*-PMMA gives greater values of the dipole moment (μ) than those for the *syn*-PMMA, and with increasing temperature, the μ value of the *iso*-PMMA showed little change, but that of the *syn*-PMMA continuously increased; e.g. 1.457D (25°C) and 1.460D (55°C) were obtained for the *iso*-PMMA, and 1.323D (25°C) and 1.399 D (55°C) for the *syn*-PMMA. The comparison of the experimental results with the calculated ones leads to a conclusion that the difference in the μ values between the *iso*- and *syn*-PMMA could be interpreted as due to different conditions for the internal rotations of polar side groups in the *iso*- and *syn*-PMMA chains.