

令和 5 年度 化学生命工学実験 4

ラジカル共重合、リビングラジカル重合、界面重縮合

学籍番号 : 082110424

氏名 : 中村優作

班 : B-3

実施日 : 2024/1/11/, 1/16, 1/17

1 目的

高分子は、プラスチックや繊維など日常で幅広く利用される材料を構成している。高分子を合成する方法には様々なものがあるが、本実験ではラジカル共重合、リビングラジカル重合、界面重縮合の3つの方法を用いて高分子を合成する。それぞれの方法で得られたポリマーを測定し、考察することを目的とする。

2 操作

2.1 MMA と St のラジカル共重合

試験管に、メタクリル酸メチル (MMA) 3.14mL (2.94mmol)、スチレン (St) 1.45mL (12.6mmol)、アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) 水溶液 1.34mL (AIBN: 0.06mmol) を加えた。セプタムで蓋をして密閉した。試験管を氷浴に入れて N_2 で3回排気、充填をした。その後、120°C のオイルバスに入れ 30 分間攪拌をした。その後、氷浴に入れて重合をクエンチした。

500mL ビーカーにメタノール 200mL を加え、マグネティックスターラーで攪拌をした。ピペットを用いて、攪拌中のメタノールにゆっくりと滴下したところ、白い沈殿が析出した。吸引濾過で生成物を回収した。生成物を 6mL のクロロホルムに溶かした。300mL ビーカーに 200mL のメタノールを用意し、マグネティックスターラーで攪拌をした。そこに調整したクロロホルム溶液をゆっくり加えたところ、白い沈殿が析出した。吸引濾過で生成物を回収し、濾紙で乾燥させた。生成物の重量を測定したところ、0.799g であった。

2.2 MMA と St のリビングラジカル重合

試験管に、メタクリル酸メチル (MMA) 3.14mL (2.94mmol)、スチレン (St) 1.45mL (12.6mmol)、St-TEMPO 水溶液 1.34mL (AIBN: 0.06mmol) を加えた。セプタムで蓋をして密閉した。試験管を氷浴に入れて N_2 で3回排気、充填をした。その後、120°C のオイルバスに入れ 24 時間攪拌をした。その後オイルバスから取り出し、氷浴に入れて重合を急冷した。

500mL ビーカーにメタノール 200mL を加え、マグネティックスターラーで攪拌をした。反応溶液に $CHCl_3$ を 4mL 加えた。この反応溶液を攪拌中のメタノールに対してゆっくり滴下した。吸引濾過でポリマーを回収したところ、1.54g であった。

2.3 界面重縮合

$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ を (2.5g) とヘキサメチレンジアミン 2.0g (17mmol) を 200mL ビーカーに加えた。このビーカーに蒸留水 50mL を加え溶かした。また、300mL ビーカーに、セバコイルクロリド 5mL (23mmol)、四塩化炭素 50mL を加え溶液を調整した。

ヘキサメチレンジアミンの水溶液をセバコイルクロリドの溶液にゆっくりと加えた。界面で反応が起こり白い膜 (ナイロン) が生成した。ガラス棒でナイロンを巻き取り、全て回収した。得られたポリマーを水で洗浄し、1 日乾燥させた。その後重量を測定したところ、15.8g であった。

3 結果及び考察

3.1 MMA と St のラジカル共重合

3.1.1 生成物の SEC による測定結果

図 1 に、生成物の SEC による測定結果を示す。数平均分子量 $M_n = 35593$, 分散度 $\frac{M_w}{M_n} = 1.68$ であった。

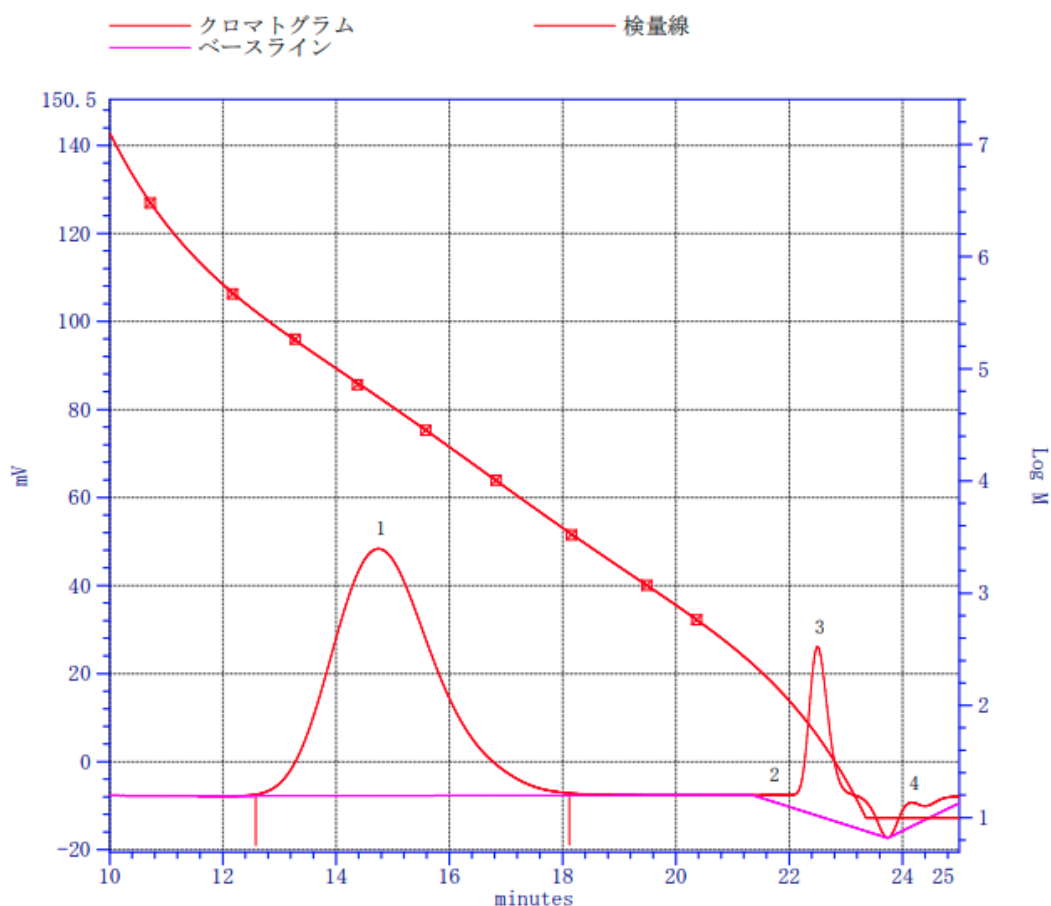


図 1: MMA と St のラジカル共重合の SEC による測定結果

3.1.2 課題 1 収率

本実験では、MMA 2.94mmol(分子量 100g/mol), スチレン 12.6mmol(分子量 104g/mol) を用いた。これらが全てポリマーとして導入された場合に得られるポリマーの質量は、

$$2.94\text{mmol} \times 100\text{g/mol} + 12.6\text{mmol} \times 104\text{g/mol} = 1.60\text{g}$$

である。また、実際に得られたポリマーの質量は 0.799g であった。したがって、収率は以下ようになる。

$$\frac{0.799\text{g}}{1.60\text{g}} \times 100\% = 49.9\%$$

3.1.3 課題2 ^1H NMR スペクトルの帰属

図2に、 ^1H NMR スペクトルの結果とそのピークの帰属を示す。

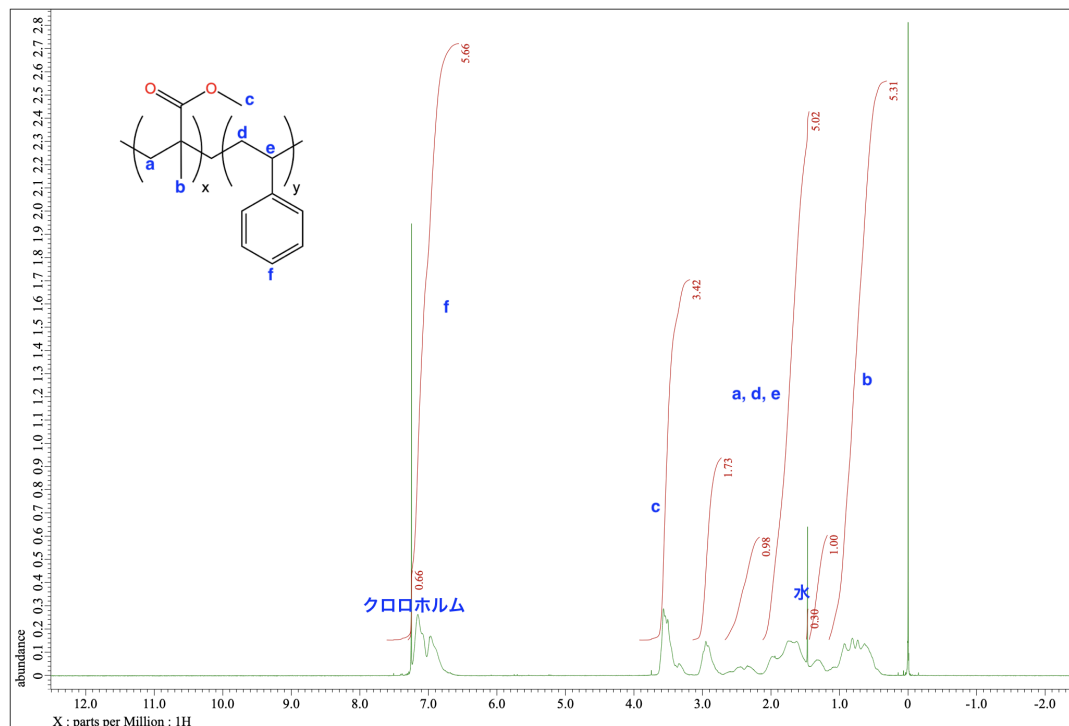


図2: MMA と St のラジカル共重合の ^1H NMR スペクトル

3.1.4 課題3 生成物の組成の計算

7ppm 付近のピークはスチレンのベンゼン環上のピークであることと、その他のピークは重なりが多く正確には帰属することができないことから、MMA(x) とスチレン (y) 由来の積分比に対して以下の式が成り立つ。

$$\begin{cases} 5y = 5.66 - 0.66 \\ 8x + 3y = 3.42 + 1.73 + 0.98 + 5.02 + 1.00 + 5.31 - 0.30 \end{cases}$$

これを解くと、 $x = 1.77$, $y = 1$ となる。したがって、生成物の組成は以下のようになる。

$$\text{MMA} : \text{St} = 63.9 : 36.1$$

3.1.5 課題4 モノマーの反応性比

異なる原料比を用いた他班の実験結果を用いて、モノマーの反応性比を求める。他班を含めた生成物の組成の実験結果を表1に示す。

この結果と、式(1)に示す Mayo-Lewis の式を用いて、モノマーの反応性比を求める。

表 1: 他班を含めた生成物の組成の実験結果

仕込み比 (MMA / St)	生成物の組成 (MMA / St)
80/20	71/29
70/30	64/36
50/50	49/51
30/70	32/68
20/80	23/77

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \left(\frac{r_1[M_1] + [M_2]}{[M_1] + r_2[M_2]} \right) \quad (1)$$

ここで、 M_1, M_2 はそれぞれ MMA, St であり、 r_1, r_2 はそれぞれ MMA, St の反応性比である。 $F = \frac{[M_1]}{[M_2]}$, $f = \frac{d[M_1]}{d[M_2]}$ と仮定すると、式 (1) は以下のように表せる。

$$\frac{F(f-1)}{f} = r_1 \frac{F^2}{f} - r_2 \quad (2)$$

式 (2) と、プロットした近似曲線を比較することで反応性比を求めることができる。図 3 に、プロットした近似曲線を示す。

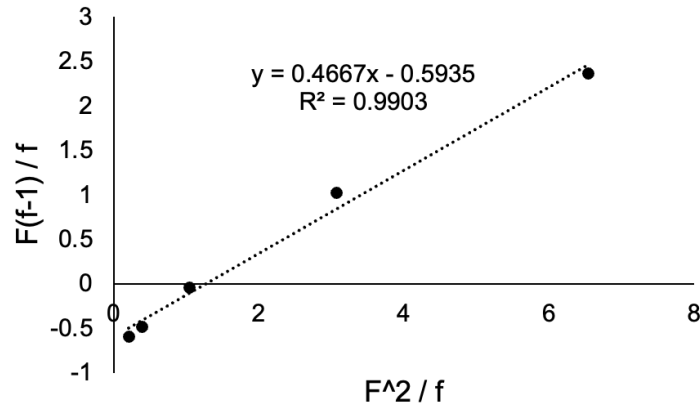


図 3: $\frac{F^2}{f}$ と $\frac{F(f-1)}{f}$ の関係

図 3 より、反応性比は $r_1 = 0.47$, $r_2 = 0.60$ となる。

3.1.6 課題 5 共重合組成曲線

ポリマー中へのモノマー M_1 の導入率を y と仮定すると、 M_2 の導入率は $1 - x$ と表される。また、モノマー仕込み比におけるモノマー M_1 の割合を x と仮定すると、モノマー M_2 の割合は $1 - x$ と表される。これと、式 (1) を用いると、以下の式が成り立つ。

$$y = \frac{x(1 - (1 - r_1)x)}{r_1x^2 + 2x(1 - x) + r_2(1 - x)^2} \quad (3)$$

式 (3) を用いて、 y を x の関数としてプロットしたものを図 4 に示す。

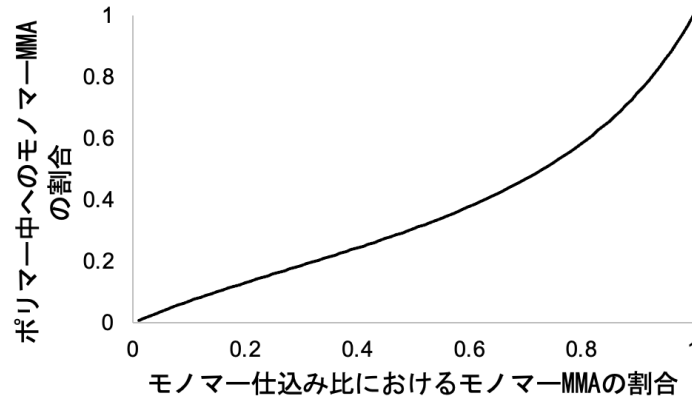


図 4: 共重合組成曲線

3.1.7 課題 6 Kelen-Tudos 法によるモノマー反応性比

α, η, ξ を以下のように定義する。

$$\alpha = \sqrt{\left(\frac{F^2}{f}\right)_{max} \left(\frac{F^2}{f}\right)_{min}}$$

$$\eta = \frac{\frac{F(f-1)}{f}}{a + \frac{F^2}{f}}$$

$$\xi = \frac{\frac{F^2}{f}}{a + \frac{F^2}{f}}$$

この定義から、式 (2) は以下のように表せる。

$$\eta = (r_1 + \frac{r_2}{\alpha})\xi - \frac{r_2}{\alpha} \quad (4)$$

式 (4) と、プロットした近似曲線を比較することで反応性比を求めることができる。図 5 に、プロットした近似曲線を示す。

図 5 より、反応性比は $r_1 = 0.51$, $r_2 = 0.67$ となる。

反応性比が 0 に近いほど交互共重合体となり、1 に近いほどランダム共重合体になる。[1] 本実験では Fineman-Ross 法でも Kelen-Tudos 法でも反応性比はおおよそ中間の値をとったことから、得られたポリマーは交互共重合とランダム共重合が入り混じった配列になっていると言える。

文献値では反応性比は $r_1 = 0.50$, $r_2 = 0.50$ であった。[2]。算出した値と比較すると、 r_1 は文献値に近い値をとっているが、 r_2 は文献値よりも大きくなっていることが言える。これは、文献値では反応温度が 60°C で

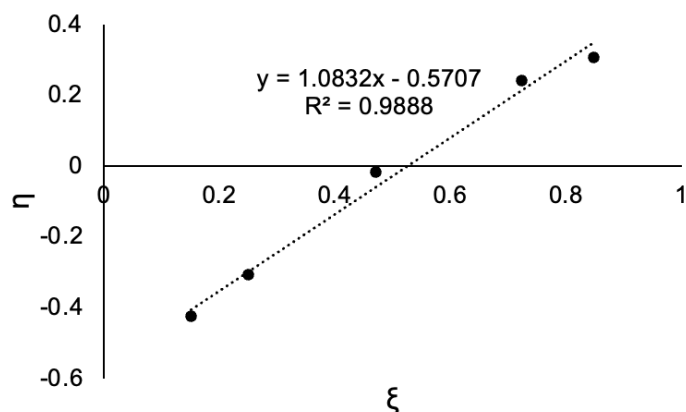


図 5: ξ と η の関係

あるのに対し、本実験では 120°C で反応を進行させた。反応温度が高いと反応が速く進行し、MMA よりも St の方が量的に多く反応することから、 r_2 が大きくなったと考えられる。

3.1.8 課題 7 交互共重合に必要な条件

交互共重合を行うためには、単独重合をしないモノマー (反応性比が 0 に近い) モノマーを用いて反応を進める必要がある。交互共重合体を得やすいモノマーの組み合わせとして、無水マレイン酸とイソブチレンを用いた場合がある。[3]

3.2 MMA と St のリビングラジカル重合

3.2.1 生成物の SEC による測定結果

図 6 に、生成物の SEC による測定結果を示す。数平均分子量 $M_n = 4614$, 分散度 $\frac{M_w}{M_n} = 1.33$ であった。

3.2.2 課題 1 収率と理論分子量

全てポリマーとして導入された場合に得られるポリマーの質量は、1.60g である。また、実際に得られたポリマーの質量は 1.54g であった。したがって、収率は以下になる。

$$(\text{収率}) = \frac{1.54\text{g}}{1.60\text{g}} \times 100\% = 96.3\%$$

また、理論分子量は以下になる。

$$\begin{aligned} (\text{理論分子量}) &= \left(\frac{\text{MMA}}{\text{開始剤}} \times (\text{MMAの分子量}) + \frac{\text{St}}{\text{開始剤}} \times (\text{Stの分子量}) \right) \times (\text{収率}) \\ &= (70 \times 100\text{g/mol} + 30 \times 104\text{g/mol}) \times 96.3\% \\ &= 9745\text{g/mol} \end{aligned}$$

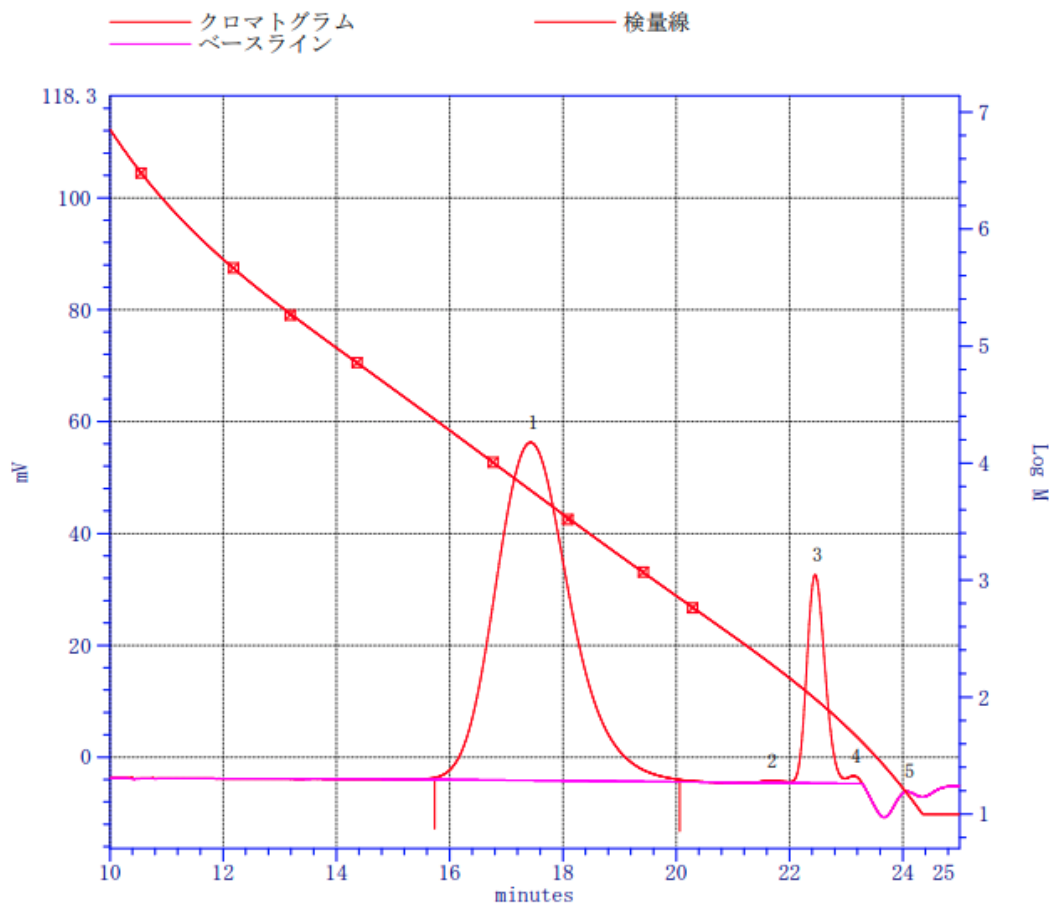


図 6: MMA と St のリビングラジカル重合の SEC による測定結果

3.2.3 課題 2 SEC で得られた分子量との比較

SEC で得られた分子量は 4614 であるのに対し、理論分子量は 9745 となり、SEC で得られた分子量は理論分子量の半分程度であった。SEC では数平均分子量が測定されるため、重合度が小さい分子が多く含まれていると、数平均分子量が小さくなる。そのため、本実験で得られたポリマーに重合度が小さい分子が多く含まれていたことが考えられる。したがって、SEC で得られた分子量は理論分子量の半分程度であったと考えられる。

実験 1 の SEC で得られた分子量が $M_n = 35593$ であったのに対し、実験 2 の SEC で得られた分子量は $M_n = 4614$ であった。実験 2 の方が実験 1 よりも分子量が小さいことから、実験 2 の方が実験 1 よりも重合度が小さいことが言える。これは、実験 1 ではラジカル連鎖重合を行っており、この重合反応ではモノマー反応率によらず数平均分子量が大きくなるためである。一方、実験 2 ではリビングラジカル重合を行っており、この重合反応ではモノマー反応率によって数平均分子量が変化する。モノマー反応率が小さいと、数平均分子量は小さくなる。そのため、実験 2 の方が実験 1 よりも重合度が小さいと考えられる。

3.2.4 課題3 リビングラジカル重合の開始と伝播のステップ

リビングラジカル重合の開始反応を図7に示す。開始剤がホモリシス開裂を起こし、ラジカルが生成される。このラジカルがモノマーと反応し、開始反応となる。

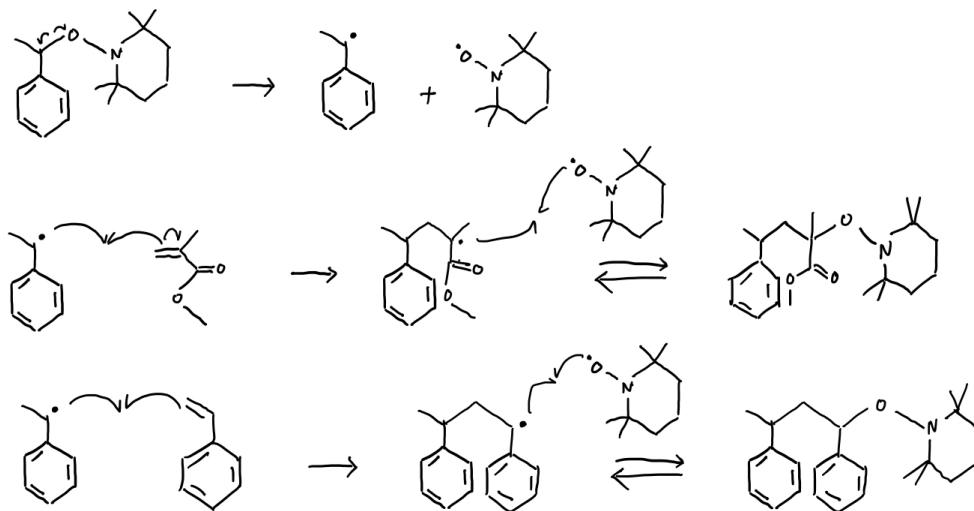


図 7: リビングラジカル重合の開始反応

リビングラジカル重合の成長反応を図8に示す。開始反応で生成したドーマント種がホモリシス開裂をおこし、ラジカルが生成される。このラジカルがモノマーと反応し、成長反応となる。

3.3 界面重縮合

3.3.1 課題1 ポリマーの収率

得られる最大量のポリマーは、ヘキサメチレンジアミン 17mmol(116g/mol) に対してセバコイルクロリド 23mmol(239mol/g) を用いたことから、17mmol のポリマーと考えられる。重合する際に塩化水素 (36.5g/mol) が生成することを考慮して、得られるポリマーの最大量は以下になる。

$$(\text{最大量}) = (116\text{g/mol} + 239\text{mol/g}) \times 17\text{mmol} - 36.5\text{g/mol} \times 17\text{mmol} \times 2 = 4.79\text{g}$$

また、実際に得られたポリマーの質量は 15.8g であった。したがって、収率は以下になる。

$$(\text{収率}) = \frac{15.8\text{g}}{4.79\text{g}} \times 100\% = 330\%$$

収率が 100% を超えているのは、生成物に水分が含まれていたためと考えられる。十分に乾燥させることができていなかったため、実際に得られたポリマーの質量が多くなってしまったと考えられる。

3.3.2 課題2 重合のメカニズム

反応機構を図9に示す。ヘキサメチレンジアミンがセバコイルクロリドと反応し、ナイロンが生成する。

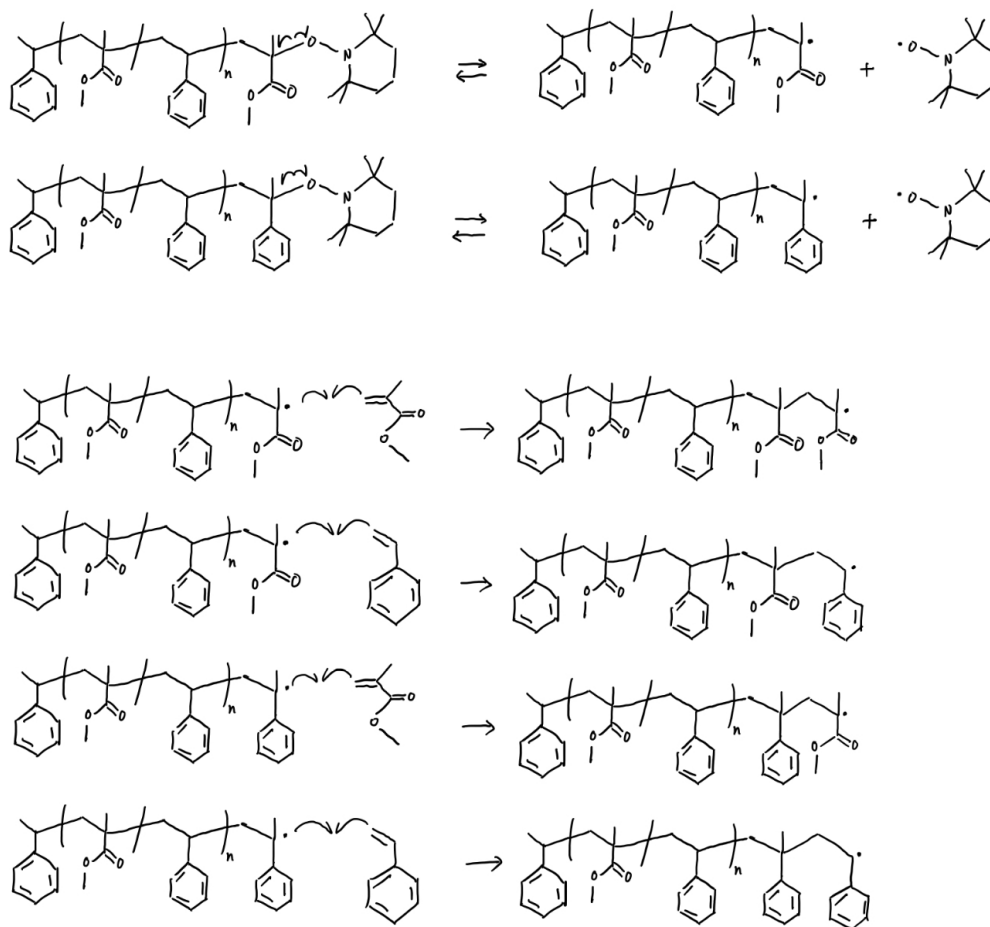


図 8: リビングラジカル重合の成長反応

3.3.3 課題 3 ナイロンがなぜ界面に形成されるか

ヘキサメチレンジアミンは水層、セバコイルクロリドは有機層に溶けている。水層と有機層は分離しているため、界面でのみ反応が進行する。したがって、界面でナイロンが形成される。

3.3.4 課題 4 非化学量論的であるにもかかわらず重縮合がうまく進み、高分子量ポリマーが得られる理由

アミド結合は平衡反応である。ポリマーを高分子量で生成させるためにはポリマーを生成する方向に平衡をシフトさせる必要があるが、これは界面で生成したポリマーを引き上げることで平衡が生成する方向にシフトしており、このため非化学量論的であるにもかかわらず重縮合がうまく進み、高分子量ポリマーが得られると考えられる。

参考文献

- [1] 高分子化学 第 5 版, 共立出版

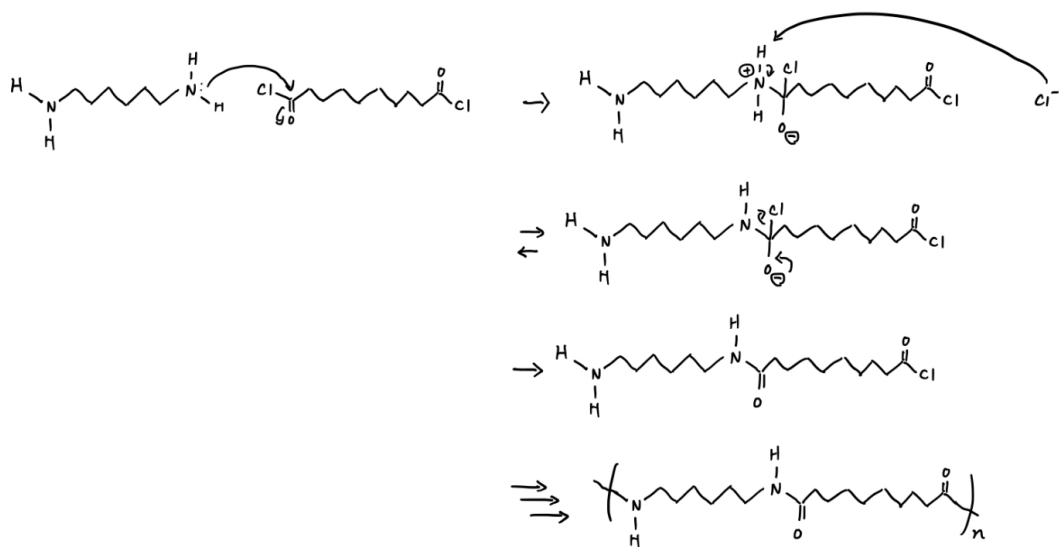


図 9: 界面重縮合の反応機構

[2] モノマーの構造と反応性, 大津隆行,

https://www.jstage.jst.go.jp/article/yukigoseikyokaishi1943/28/12/28_12_1183/_pdf

[3] ラジカル重合, 上垣外 正己・佐藤 浩太郎,

https://www.jstage.jst.go.jp/article/networkpolymer/30/5/30_234/_pdf/-char/ja