



## 第二章

IG (04:φ#--+CYIG (0:φ#0@:;φ

-B7:φ#--+CY:φ#>8:φ'SQA\*t%-。

ラジカル共重合、リビングラジカル重合、界面重縮合

-鎖伸長重合の代表として、

リビング重合とステップ成長重合

E21 RP9

上垣外研究室

## 1. はじめに

高分子は、プラスチック、ゴム、繊維など、私たちの日常生活に欠かすことのできない広く利用されている材料を構成している。ポリマーの特性は、構成モノマーの構造だけでなく、ポリマー鎖長、鎖末端基、立体化学、モノマー組成、モノマー配列などの特性にも依存する（図1）。そのため、さまざまな手段でポリマーの特性を調整し

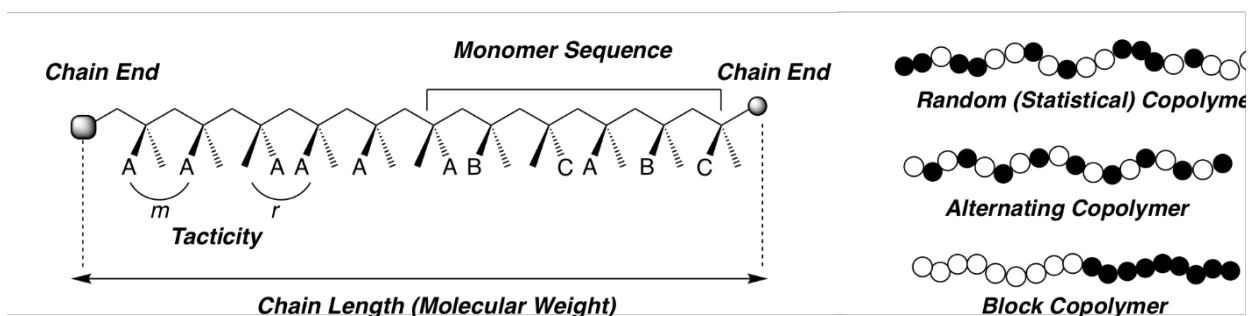


図1.ビニルポリマーの一次構造。

図2.様々なコポリマー。

重合法には様々なものがあり、連鎖成長重合と段階成長重合の2つに大別される。ラジカル重合は、実験室や産業界で最も広く使用されている連鎖成長重合の一つであり、温和な条件下でも多種多様なビニルモノマーを効率的に重合または共重合して高分子量ポリマーにすることができるため、様々な汎用樹脂を製造することができる。ここでは、多様な物性を持つ共重合体の合成を可能にするラジカル共重合と、得られるポリマーの分子量を制御できるリビングラジカル重合について学ぶ。さらに、高分子量のポリアミドやナイロンを合成するための最も効率的な段階成長重合法のひとつである界面重縮合についても学びます。

### 1.1 ラジカル共重合（連鎖成長重合）

共重合は、コモノマー組成や配列に応じて特性を調整できるポリマーを調製するのに有用である。コポリマーは、モノマーの配列分布や構造によって、ランダム（統計

的) コポリマー、交互コポリマー、ブロックコポリマーなど、さまざまなカテゴリーに分類することができる(図2)。コポリマーの特性はモノマー組成と配列分布に依存するため、ポリマー材料を効率的に設計するためには、コポリマーの構造に関する知識と共重合を制御する手段を持つことが重要である。

ラジカル重合は、反応性の高いラジカル伝播種を持つため、ほとんど全てのビニルモノマーから様々なコポリマーを合成するための最も効果的な戦略である。その

モノマーの組成と分布は、モノマーの電子的・立体的因子と供給比率に依存する。ラジカル共重合におけるモノマーの反応性がわかっているならば、モノマーの組成と分布を予測することができる。

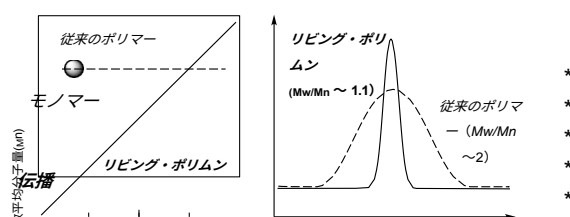
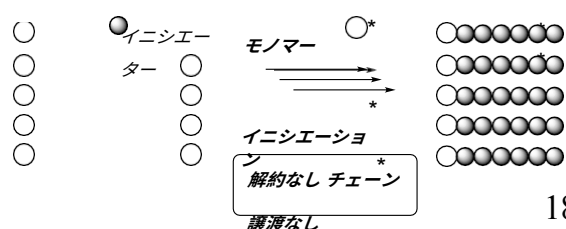
したがって、この実習の第一部の主な目的は、メチルメタクリレートとスチレンのラジカル共重合におけるモノマーの反応性比を測定することにある。

## 1.2 リビングラジカル重合（リビング重合）

ラジカル重合を含む連鎖成長重合では、本質的に4つの素反応がある。すなわち、開始、伝播、終結、連鎖移動である。この4つの反応の速度が、得られるポリマーの分子量とその分布を決定する。注目すべきは、終結と連鎖移動のステップによって、連鎖成長重合における分子量の制御が困難になることである。

しかし、終結や連鎖移動のないリビング重合では、ポリマーの鎖長や鎖末端基を制御することができる（図3）。リビング重合では、終止や連鎖移動がないため、開始によって生成した鎖はすべてその伝播を続けることができる。したがって、分子量はモノマー変換に正比例して増加し、開始剤1分子がポリマー鎖を1本生成すると仮定した場合の計算値と一致する。したがって、分子量分布は狭く、理論的にはポアソン分布に従う。さらに、リビング重合は、機能性材料として利用される末端機能性ポリマー、ブロック共重合体、スターポリマーなど、明確に定義されたポリマーの精密合成を可能にする。

リビング重合



リビング  
ラジカル  
重合

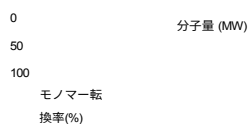
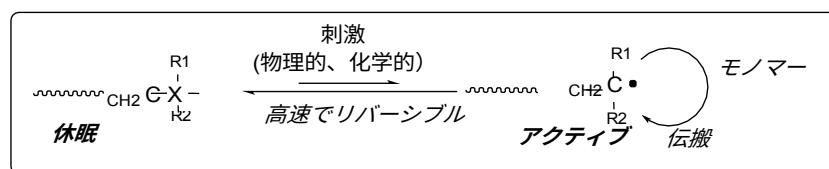


図3.リビング重合。

リビングラジカル重合は、伝播するラジカル種と平衡状態にある休眠種を導入することにより、1990年代に発見された（図4）。様々なリビングラジカル重合系の中で、ニトロキシド媒介重合(NMP)は最も単純で、アルコキシアミン(C-ON)の可逆的な熱活性化により、伝播するラジカルと安定なニトロキシドラジカルを生成する。

第2部では、アルコキシアミンを用いてリビングラジカル重合を行い、従来のラジカル重合とリビングラジカル重合を区別する。



ニトロキシド媒介重合(NMP)

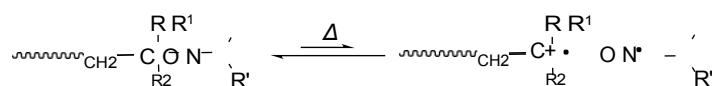


図4.リビングラジカル重合とニトロキシド媒介重合（NMP）。

### 1.3 界面重縮合（ステップグロース重合）

重縮合は典型的な段階成長重合であり、モノマーの鎖末端にある2つの官能基と、得られるオリゴマーやポリマーとの間の縮合反応の繰り返しによって進行する。ポリエステル、ポリアミド、ポリカーボネートなどのエンジニアリング・プラスチックは通常、重縮合によって調製される。重縮合によって高分子量ポリマーを製造するには、2つの官能基が1：1のモル比で反応するため、一般に化学量論的でなければならない。しかし、界面重合法を用いれば、容易に高分子量ポリアミドを得ることができる。

第3部では、ヘキサメチレンジアミンと塩化セバコイルの界面重縮合を行う。

## 2. 実験

ここでは、2,2'-アゾビスイソブチロニリル(AIBN)を用いたメチルメタクリレート(MMA)とスチレン(St)のラジカル共重合によるモノマーの反応性比の評価と、ニトロキシド(2,2,6,6-テトラメチルピペリジン1-オキシド, TEMPO)存在下でのリビングラジカル重合による従来型とリビングラジカル重合で得られた分子量の比較について述べる。

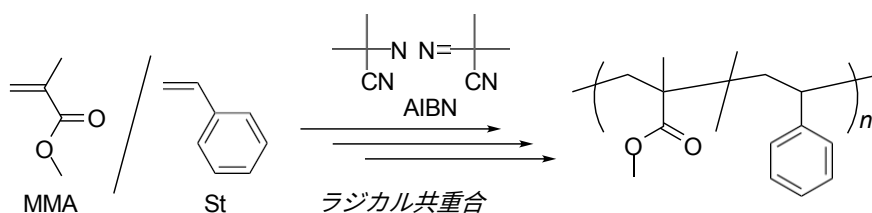
~~注意反応条件はグループごとに異なる。以下の表を確認してください。得られた~~  
 日付は他のグループと共有し、モノマーの反応性比を計算する。

	飼料比率	金額
--	------	----

グループ	MMA	セント	MMA	セント	エーアイビ ーエヌ ソリューション*	セントテン ポ ソリューション*
A	8	2	3.59 mL (33.6 mmol)	0.97 mL (8.40 mmol)	1.34 mL ( AIBN : 0.06 mmol)	1.34 mL (St- TEMPO: 0.42 mmol)
B	7	3	3.14 mL (29.4 mmol)	1.45 mL (12.6 mmol)		
C (F)	5	5	2.25 mL (21.0 mmol)	2.41 mL (21.0 mmol)		
D (G)	3	7	1.34 mL (12.6 mmol)	3.38 mL (29.4 mmol)		
E	2	8	0.90 mL (8.40 mmol)	3.86 mL (33.6 mmol)		

\*これらの解答はティーチング・アシスタント（TA）が作成する。

## 2-1.MMAとStのラジカル共重合



### 重合

~~以下の手順はグループCのものです。グループCに属さない場合は、表に従って金額を変更してください。~~

MMA (2.25 mL, 21.0 mmol)、St (2.41 mL, 21.0 mmol)、およびAIBN溶液(トルエン中 44.8 mMの1.34 mL, 0.06 mmol)を、マイクロピペットを用いてマグネチックスターバー付き試験管に加える。その後、試験管をゴム製セプタムで密閉する。試験管を0℃のバスに入れ、N<sub>2</sub>ガスで3回排気・再充填する。このステップはTAが行う。溶液を準備したらTAに助けを求める。試験管を脱気した後、攪拌している80℃のオイルバスに入れ、時間を記録する。30分後、試験管をオイルバスから取り出し、0℃のバスに入れて重合をクエンチする。

### 孤立

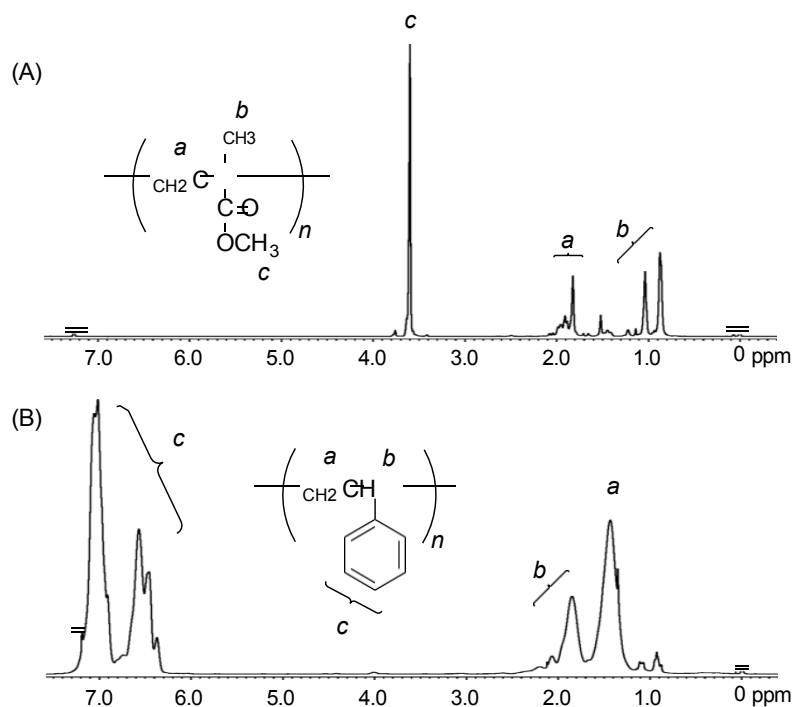
500 mLビーカーにメタノール (180 mL) を加え、マグネチックスターラーで攪拌する。攪拌しながら、急冷した溶液をメタノールにゆっくりと滴下する。ポリマーが溶液から析出するはずである。ブフナー漏斗と吸引フラスコで溶液をろ過する。得られた固体をCHCl<sub>3</sub> (6 mL)で溶解する。攪拌下、溶液を180 mLのメタノールにゆっくりと滴下する。ブフナー漏斗と吸引フラスコで溶液をろ過する。得られた生成物を秤量する。ポリマーをTAに提出する。TAは、サイズ排除クロマトグラフィー (SEC) を実施し、後でサンプルの<sup>1</sup>H NMRを測定する。

**以下の質問に答えてください:**

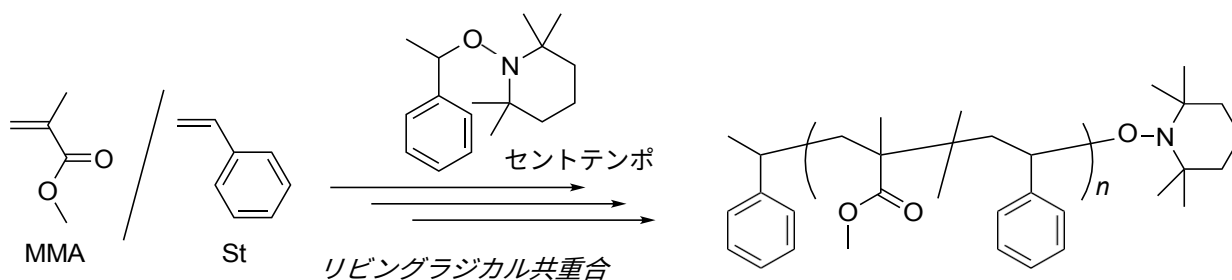
1. 共重合体の収率を計算する。
2. ホモポリマーの $^1\text{H}$  NMR スペクトル (図 5) を参照し、 $^1\text{H}$  NMR スペクトルの各シグナルを、コポリマー構造の対応するプロトンに割り当てる。
3.  $^1\text{H}$  NMR スペクトルの MMA 単位と St 単位の積分比を用いて、生成物の共重合体組成を計算しなさい。(次の質問のために、得られた組成を他のグループと共有しなさい)。
4. Fineman-Ross法を用いてモノマーの反応性比 ( $r_1$ と $r_2$ ) を計算する。
5. 得られたモノマーの反応性比を用いてコポリマー組成曲線を描き、実験データをプロットする。得られた値を報告されている値と比較する。
6. もし興味があれば、Kelen-Tüdös法を用いてモノマーの反応性比を計算してください。

そして、その結果をFineman-Ross法を用いて得られた結果と比較する。

7. モノマーの反応性比から見て、交互共重合に必要な条件は何ですか？ ラジカル共重合で交互共重合体を得るためのモノマーの組み合わせを提案しなさい。



## 2-2.ニトロキシドを介したMMAとStのリビングラジカル共重合



## 重合

~~以下の手順はグループCの場合です。グループC以外の場合は、表に従って金額を変更してください。~~

MMA (2.25 mL, 21.0 mmol)、St (2.41 mL, 21.0 mmol)、およびSt-TEMPO溶液（トルエン中313 mM St-TEMPO 1.34 mL, St-TEMPO: 0.42 mmol）を、マイクロピペットを

用いてマグネチックスターバー付き試験管に加える。その後、試験管をゴム製セプタムで密閉する。試験管を0℃のバスに入れ、N<sub>2</sub>ガスで3回排気・再充填する。このステップはTAが行う。溶液を準備したらTAに助けを求める。試験管を脱気した後、攪拌している120℃のオイルバスに入れ、時間を記録する。24時間後、試験管をオイルバスから取り出し、0℃のバスに入れて重合を急冷する。

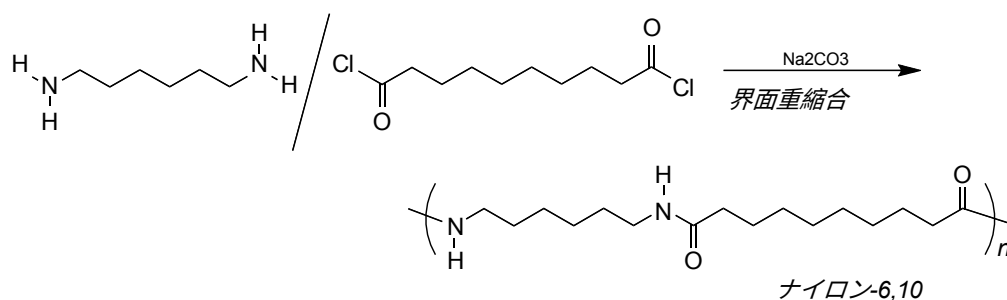
## 孤立

クエンチした溶液を $\text{CHCl}_3$  (4 mL) で希釈する。メタノール (240 mL) をマグネチックスターバー付き500 mLビーカーに加える。希釈した溶液を、攪拌しながらメタノールにゆっくりと滴下する。ポリマーが溶液から析出するはずである。ブフナー漏斗と吸引フラスコで溶液をろ過する。得られた生成物を秤量する。得られたポリマーをTAに提出する。TAは後でサンプルのSECを測定する。

### 以下の質問に答えてください:

1. 得られたポリマーの理論分子量を、共重合体の収率を用いて所定の条件で計算する。  
。
2. SECで得られた分子量を理論値と比較する。さらに、2-1のフリーラジカル共重合で得られた分子量とその分布を比較する。
3. このリビングラジカル重合における開始と伝播のステップを説明する。

### 2-3.ヘキサメチレンジアミンと塩化セバコイルの界面重縮合反応



## 重合と単離

$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (2.5 g) とヘキサメチレンジアミン (2.0 g, 17 mmol) を100 mLビーカーに加える。

固形物を蒸留水 (50 mL) で溶かす。

四塩化炭素(50 mL)と塩化セバコイル(5.0 mL, 23 mmol)を別の500 mLビーカーに加え

る。

~~溶液を準備した後、TA に以下の手順を見てもらう。~~

ヘキサメチレンジアミンの水溶液を塩化セバコイルの $\text{CCl}_4$ 溶液に注意深く加え、水  
溶液の入ったビーカーを少し耕し、攪拌棒に沿ってビーカーの側面に溶液を注ぎ、2つ  
の層を混ぜないようにする。

界面で反応が起こり、生成物の一つがナイロンになるはずである。鉗子でナイロンを界面から引き抜き、図6に示すように、ビーカーの中心から垂直に攪拌棒にポリマーを巻きつける。ポリマーを攪拌棒に巻き続ける。ナイロンが全部集まったら、ポリマーを水の入った大きなガラス容器に入れる。

で洗淨する。ポリマーを水中に10分間放置して取り出し、空気下で一晩乾燥させる。得られた生成物の重量を測定する。

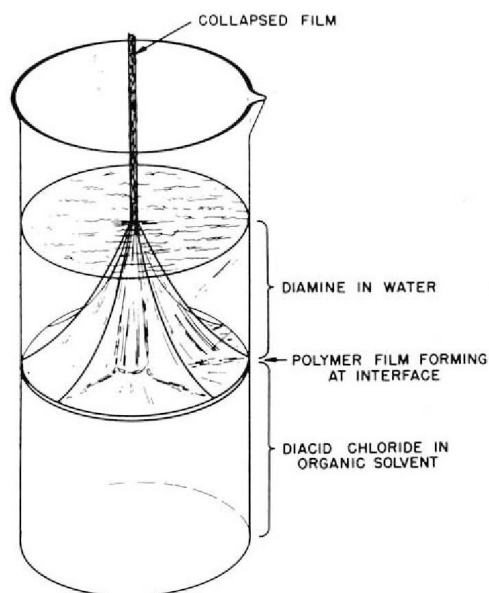


図6.界面から剥がされるポリアミドフィルム (*J. Chem. Educ.* **1959**, 36, 182-184).

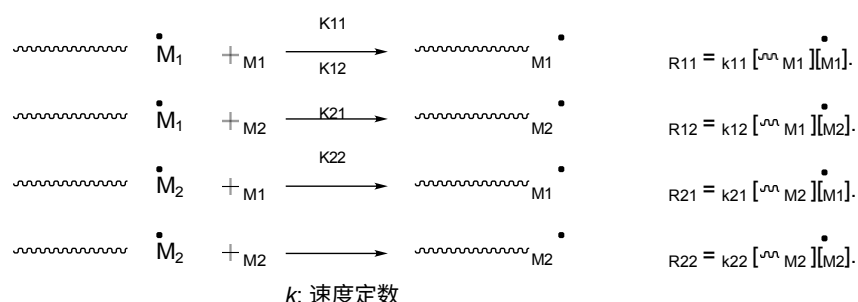
**以下の質問に答えてください:**

1. ポリマーの収率を計算する。
2. この重合のメカニズムを提案する。
3. なぜナイロンは界面に形成されるのですか？
4. 2つの成分が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のはなぜですか？

### 3. 付録

#### 3-1.末端モデルにおける共重合体組成式とモノマー反応性比

統計的共重合を解析する最も単純なモデルは末端モデルであり、伝播速度は伝播するラジカルにおけるモノマーと末端モノマーユニットの濃度によって決定される。このモデルによると、2つのモノマー（ $M_1$ と $M_2$ ）のラジカル共重合における伝播は、以下の4つの式で記述することができる。



各モノマーの消費速度は、式（1）と式（2）によって決定される。

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = k_{11} [\sim M_1] [M_1] + k_{21} [\sim M_2] [M_1] \quad (1)$$

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = k_{12} [\sim M_1] [M_2] + k_{22} [\sim M_2] [M_2] \quad (2)$$

そして、2つのモノマーが共重合体に入る速度の比、すなわち瞬時の共重合体組成は、式（3）のように記述される。

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{k_{11} [\sim M_1] [M_1] + k_{21} [\sim M_2] [M_1]}{k_{12} [\sim M_1] [M_2] + k_{22} [\sim M_2] [M_2]} \quad (3)$$

2つの伝播ラジカル種の濃度が一定である定常状態を仮定すると、2つのラジカル間の相互変換速度は等しくなければならない。

$$k_{21} [\sim M_2] [M_1] = k_{12} [\sim M_1] [M_2] \quad (4)$$

式(3)を並べ替えて式(4)と組み合わせると、式(5)が得られる：

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \left( \frac{r_1 [M_1] + [M_2]}{[M_1] + r_2 [M_2]} \right) \quad (5)$$

ここで、 $r_1$ および $r_2$ は、以下に定義するモノマーの反応性比である。

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad (6) \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} \quad (7)$$

式 (5) は、あるモノマー濃度における瞬時の共重合体組成 ( $d[M_1]/d[M_2]$ ) を示す共重合体組成式 (Mayo-Lewis式) として知られています。この式は、モノマーの反応性比とモノマー濃度が分かれば、コポリマー組成を予測できることを意味しています。

### 3-2.Fineman-Ross法によるモノマー反応性比の決定

モノマーの反応性比を実験的に決定するために、 $M_1$ と $M_2$ のモノマー供給比を変化させて共重合反応を行った。共重合組成は、モノマー濃度（ $[M_1]$ および $[M_2]$ ）が初期濃度（ $[M_1]_0$ および $[M_2]_0$ ）に近似した低転化率（ $<10\%$ ）で得られた生成物について測定される。

ここで、 $F=[M_1]/[M_2]$ および $f=d[M_1]/d[M_2]$ は、それぞれモノマー供給比およびポリマー組成比を意味する。

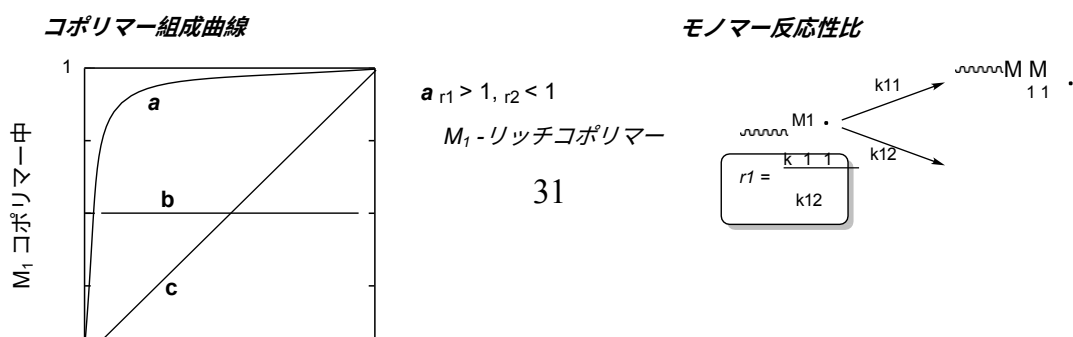
$$f = F \left( \frac{F + 1}{F + r_2} \right) \quad (8)$$

式(8)はさらに次のように並べ替えることができる。

$$\frac{F(f-1)}{f} = \frac{F(f-1)}{1+f} \frac{F^2}{r_2} \quad (9)$$

式(9)は、 $F(f-1)/f$ から $F^2/f$ への一次関数を示し、 $r_1$ と $r_2$ はそれぞれ傾きと切片である。この方法はFineman-Ross法と呼ばれる。モノマーの反応性比 $r_1$ および $r_2$ は、最小二乗法を用いて実験データをプロットし、直線関係にフィッティングすることによって求めることができる。このフィッティングはKelen-Tüdös法によってさらに改善することができる。

図6は、製造されたコポリマー中の $M_1$ の導入率を $M_1$ のモノマー供給率に対してプロットすることによって得られる、いくつかの代表的なコポリマー組成曲線を示す。このように、所定のモノマー供給量におけるコポリマー組成は、モノマー反応性比を用いて予測することができる。



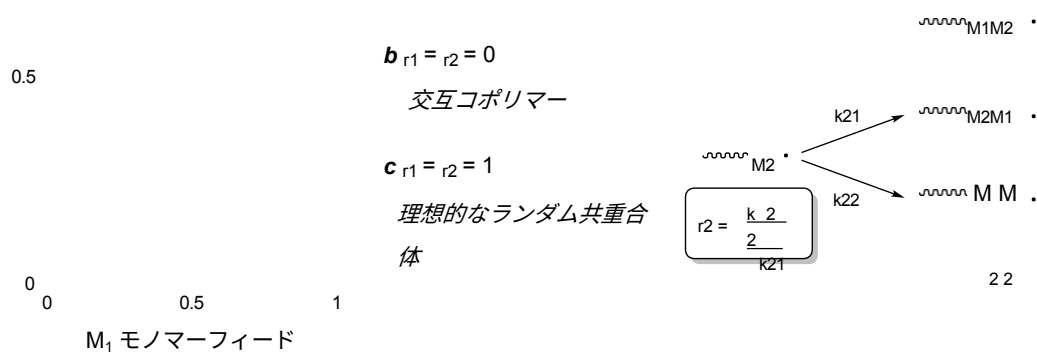


図6.モノマーの反応性比を変えた代表的なコポリマー組成曲線。

#### 4. 参考文献

1. % Ø 5 ] , % , , , , 2015.
2. % ☆ ] \$ ! , # " k , 2006.
3. Moad, G.; Solomon, D. H. *The Chemistry of Radical Polymerization, Second Edition*; Elsevier, Oxford, UK, 2006.