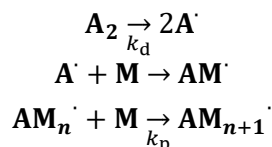
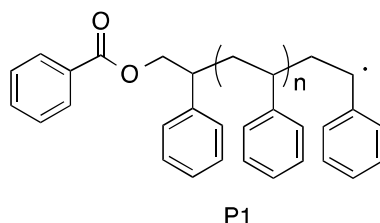


問題 15 ラジカル重合

ラジカル重合は高分子の合成によく用いられる。操作が容易であることと様々な官能基を持つモノマーに適用可能であることから、ラジカル重合は水の存在下をも含む様々な実験環境下で実施可能である。主に、ラジカル重合は次の三つのステップからなる。(i) 開始, (ii) 成長, そして (iii) 停止である。開始段階ではラジカル機構による有機化合物の熱分解(下の速度論的スキームの第一段階)が起こる。これによりラジカル種が生成し、ラジカル重合が開始される。



1. ポリマー**P1**の合成に用いられた開始剤とモノマーの化学構造式を答えよ。ただし開始剤は対称構造を持つ単分子開始剤であるとする。



所定の温度において、開始剤の半減期 $t_{1/2}$ は開始剤の濃度の時間推移から実験的に求めることができる。

2. 下の表は 82 °C におけるクロロベンゼン中での **A₂** の濃度の時間推移を表す。グラフを描き、82 °C におけるクロロベンゼン中での開始剤 **A₂** の半減期 $t_{1/2}$ を決定せよ。

[A ₂] (mmol L ⁻¹)	1.00	0.81	0.66	0.54	0.44	0.24	0.06
時間 (h)	0.0	0.3	0.6	0.9	1.2	3.0	6.0

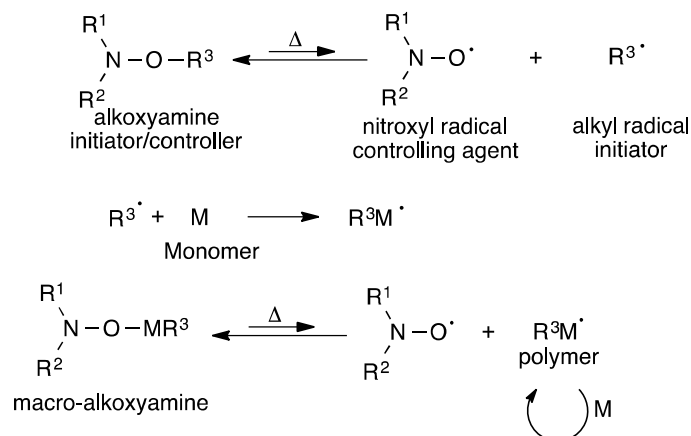
3. 82 °C におけるクロロベンゼン中での開始剤 **A₂** の解離反応の速度定数 k_d を計算せよ。

ラジカル重合は多くの利点を有している一方、不可逆的な停止反応(再結合反応, 不均化反応)や連鎖移動反応が起こるなどいくつかの欠点を抱えている。この欠点は制御された構造や組成を持つ高分子を得ることを難しくしている。

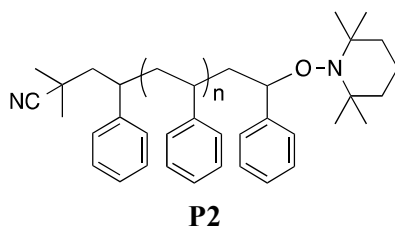
4. **P1** について起こりうる停止反応のうち、再結合反応の化学反応式を書け。

ラジカル分子鎖成長の不可逆的な停止を抑制することができる、可逆的不活性化ラジカル重合(Reversible-Deactivation Radical Polymerization: RDRP)という新しい技術が開発された。下のスキームに示すように、RDRP は開始剤としてアルコキシアミンを用いた、ニトロキシド媒

介重合(Nitroxide Mediated Polymerization: NMP)として知られるニトロキシドの存在下での重合のことである。加熱によりアルコキシアミンは均等に解離し、開始剤として振る舞うアルキルラジカルと、成長段階の間、高分子末端に可逆的に結合する(エンドキャップする)ニトロキシルラジカルを生成する。



5. ポリマー**P2**を得るのに用いられるアルコキシアミンの化学構造式を答えよ。以下、このアルコキシアミンを**ALK1**とする。

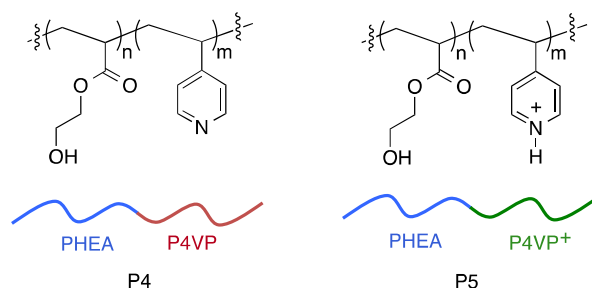


以下、 $conv$ をモノマーの転換率(消費されたモノマーの百分率), m をスチレンの質量, n を開始剤の物質質量(モル数), f は開始効率(アルコキシアミンの場合, $f=1$)とする。

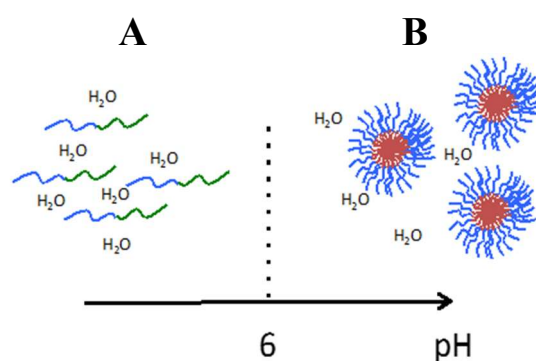
6. 平均分子量 M_n は $M_n = conv \times \frac{m}{f \times n}$ のように表せる。スチレンが 100%消費されるとき, $M_n = 20000 \text{ g mol}^{-1}$ のポリスチレンを 10 g 得るのに必要な **ALK1** の質量と物質質量を求めよ。

RDRP の開発により、ブロックコポリマーをより簡単に得られるようになった。ブロックコポリマーは、二つ以上のホモポリマーの構成単位から成り、共有結合により結ばれている。(訳注: ホモポリマーとは単一のモノマーから合成されるポリマーのことである。)それらは異なる特徴を持つホモポリマーの性質を併せ持っている。(例えば、親水性の構成単位と疎水性の構成単位から成るコポリマーがある)。例えば、ポリ(ヒドロキシエチルアクリレート)-*b*-ポリ(4-ビニルピリジン)ジブロックコポリマー(PHEA-*b*-P4VP, **P4**)は界面活性剤として振る舞う。ポリ(ヒドロキシエチルアクリレート)は親水性であり、ポリ(4-ビニルピリジン)は $\text{pH} < 6$ で水に溶ける(ピリジンのプロトン化)が、 $\text{pH} > 6$ では水に溶けない。

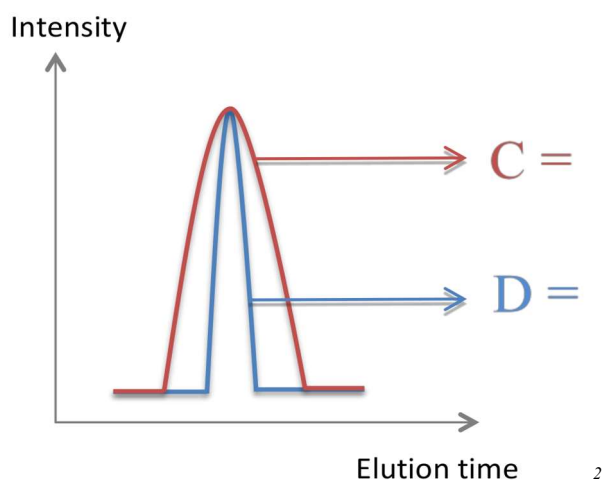
¹ 左上から順番に「alkoxyamine initiator/controller : アルコキシアミン 開始剤/制御剤」, 「nitroxyl radical controlling agent : ニトロキシルラジカル 制御因子」, 「alkyl radical initiator : アルキルラジカル 開始剤」, 「Monomer : モノマー」, 「macro-alkoxyamine : マクロアルコキシアミン」, 「polymer : ポリマー」



7. 次の図に示された水溶液中の PHEA-*b*-P4VP ブロックコポリマーの状態 **A** と **B** が、それぞれ上の図の **P4** と **P5** のどちらと対応するか答えよ。



8. 重水素化されたテトラヒドロフランに溶解したコポリマー **P4** の $^1\text{H NMR}$ スペクトルにおいて、 $\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 側鎖由来のシグナルは何種類観測されるか答えよ。また、各シグナルのカップリングパターンも答えよ。なお、コポリマー **P4** は重水素化されたテトラヒドロフランに完全に溶解する。(注意: 末端の OH 基についてはカップリングを考慮する必要はない。)
9. 次のサイズ排除クロマトグラフィー (SEC, 問題 14 の問 12 を見よ。) によって得られたクロマトグラム中の二つの曲線について、どちらが通常のフリーラジカル重合によって得られたポリスチレンサンプル (**P6**) に対応する曲線であり、どちらが NMP によって得られたポリスチレンサンプル (**P7**) に対応する曲線か答えよ。



² 縦軸「Intensity : 強度」、横軸「Elution time : 溶出時間」