

メタクリル酸メチルのアニオン重合における 三級アミン類の添加効果

加納, 直人 / KANO, Naoto

(出版者 / Publisher)

法政大学大学院理工学・工学研究科

(雑誌名 / Journal or Publication Title)

法政大学大学院紀要. 理工学・工学研究科編 / 法政大学大学院紀要. 理工学・工学研究科編

(巻 / Volume)

55

(開始ページ / Start Page)

1

(終了ページ / End Page)

2

(発行年 / Year)

2014-03-24

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00010433>

メタクリル酸メチルのアニオン重合 における三級アミン類の添加効果

EFFECTS OF TERTIARY AMINES ON THE ANIONIC POLYMERIZATION OF METHYL METHACRYLATE

加納直人

Naoto KANOU

指導教員 杉山賢次

法政大学大学院理工学研究科物質化学専攻修士課程

Anionic polymerization of methyl methacrylate (MMA) was carried out in toluene for at 0 °C 24 h with Grignard reagent (*n*-BuMgBr, BzMgBr and MesMgBr) as an initiator in the presence of tertiary amines, such as TMEDA, Me₂PPZ, DABCO, PMDTA, 1-(2-dimethylaminoethyl)-4-methylpiperazine, and Me₆TREN. It is shown that tertiary amines may affect on the active chain end of living PMMA to give the polymers with acontrolled tacticities.

Key Words : Methyl Methacrylate, Anionic Polymerization, Tertiary Amines, Additive, Tacticity

1. 諸言

Tacticity (立体規則性) は高分子材料において、分子量や分岐構造と並びその物性を左右する重要なファクターであり、任意の Tacticity を有するポリマーの合成法の確立が求められている。例えば、水槽のガラスや光学材料に利用されているポリ (メタクリル酸メチル) (PMMA) は、Tacticity を制御することにより融点やガラス転移温度などの物性が変化するポリマーの一つであり、多くの研究が盛んに行われている。さらに PMMA における Tacticity 制御は他のメタクリル酸エステル類への応用が期待される。Tacticity の例として、三連子を Fig. 1.1 に示す。

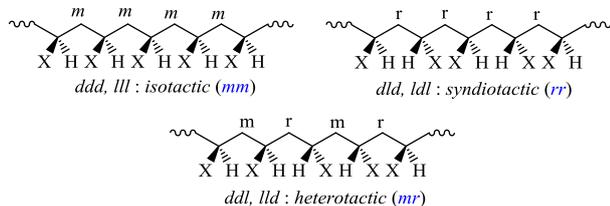


Fig. 1.1. Tacticities of Vinyl Polymers

アニオン重合において、安定なカルバニオンを生じるスチレンや 1,3-ジエン類とは異なり、エノラートイオンを生じる MMA の立体規則性重合は比較的困難であった。しかし近年、重合系に適切な添加剤を用いることで MMA から Tacticity のよく制御されたポリマーを合成できることが明らかになった。これは添加剤によって成長鎖末端アニオンの構造が変化するためである。そこで本研究では任意の Tacticity に制御可能な新規添加剤とし

て、三級アミン類に着目した(Fig. 1.2)。三級アミン類は、対カチオンに配位し平衡をフリーイオンへ促進させカルバニオンの反応性を上げるほか、かさ高いイオン対を形成しその立体障害のために次に付加するモノマーの挿入方向を規制することが期待される。

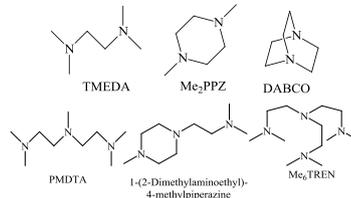


Fig. 1.2. Tertiary Amine Additives

2. 実験

2.1 Grignard 試薬の合成

窒素置換した 50 mL の二口ナスフラスコに削状 Mg 0.48 g (20 mmol)を計り取り、精製 Et₂O を削状 Mg が浸かるまで加えて 90 min 攪拌した。1,2-dibromoethane を一滴加え、エチレン気泡の発生によって Mg 表面が十分に活性化していることを確認した後、Mg に相当する量の arkyll bromide を氷浴中毎秒一滴で 15 min かけて滴下し、液面が褐色に呈色するのを確認した。その後 40 °C で 1h 加熱還流攪拌を行った。さらに生成物のモル濃度を決定するために逆滴定を行った。Grignard 試薬 2 mL に H₂O 5mL、BPB 指示薬 1 滴を加え青色を呈色させた後、1.0 M の HClaq を黄色の呈色が確認されるまで滴下した。その後 0.5 M の NaOHaq を青色の呈色が見られるまで滴下した。呈色までに要した酸及び塩基の量から Grignard 試薬

のモル濃度を算出した。

2.2 MMA のアニオン重合

予め脱気しておいた二リタスフラスコに Toluene、MMA 及び三級アミン添加剤を Ar 雰囲気下 0 °C で加えたのち上記の Grignard 試薬を加えた。重合系が黄変したのを確認したのち 24 h 攪拌を行った。MeOH を滴下して 30 min 常温で攪拌させ反応を停止し、重合溶液を 20 倍量の Hexane にゆっくり注ぎ入れポリマーを沈殿させた。THF/Hexane での再沈殿操作後、Benzene 溶液から凍結乾燥を行い、ポリマーを精製した。ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)により分子量及び分子量分布、¹H-NMR により Tacticity を決定した。その結果を Tab. 1 に示す。

3. 結果と考察

n-BuMgBr、BenzylMgBr を開始剤に用いて重合を行った。いずれの添加剤も分子量分布を制御する効果は確認されなかった。Tacticity に関して添加剤を用いないこれらの系は全て isotactic 優位であった。その理由として、MMA 鎖末端の対カチオンには末端、前末端のカルボニル酸素が配位することで主鎖が屈曲し、モノマーの挿入方向が成長鎖末端に対し規制されることで isotactic 優位なポリマーが生成することが考えられる。一方、添加剤を用いた重合は三級アミンの種類により異なった Tacticity が観察された。TMEDA と PMDTA では syndiotactic 優位となり、一方 Me₂PPZ と DABCO、Me₆TREN では添加剤なしの系と同じ isotactic 優位となった。このように同じ二座配位子を有する三級アミンであっても Tacticity に明確な違いが現れた。その理由として添加剤中の窒素原子と対カチオン Mg、鎖末端カルバニオンとの配位が考えられる(Fig. 3.1)。添加剤を用いた系では、TMEDA、PMDTA が二座または三座配位子として振る舞い、窒素原子が対カチオンの Mg を取り囲むように配位し会合体を形成する。その結果 C-Mg⁺間の距離が大きくなり平衡をフリーイオンへ促進させる。さらに Mg⁺とカルボニル酸素の配位を妨げることで主鎖の屈曲を弱め、次に付加するモノマーの挿入方向を規制するので syndiotactic が優勢になると考えられる。一方 Me₂PPZ や DABCO、Me₆TREN では、添加剤自身の立体障害によ

りどちらか片方の窒素原子しか対カチオンに配位しない。それゆえ鎖末端カルバニオンと Mg⁺を引き離せず Mg と N 原子の会合体は形成されないため、isotactic が優勢になると考えられる。また上記の考察を計算化学的手法で検証するため、SCIGRESS を用いて鎖末端 C-Mg⁺間の構造最適化計算を行った(Tab.2)。添加剤を用いない Entry 1 では、鎖末端 C-Mg⁺間の距離と鎖末端カルバニオンの角度はそれぞれ 2.264 Å、116.2° であったが、二座配位する添加剤を用いた Entry 2、5 では 2.322 Å、117.3° および 2.523 Å、120.0° と、C-Mg⁺の距離・主鎖の屈曲ともに Entry 1 を上回っており、上記の考察とも一致する。これより、計算化学の視点からも二座配位子は Tacticity を syndiotactic に制御することが示された。

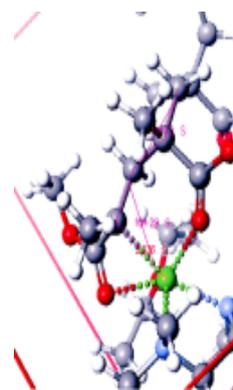


Fig. 3.1. Coordination among C, Mg⁺ and Additives

Tab.2. Relevances between Additives, Interionic

Entry	Additives	Distances and Interionic Angles		Tacticities
		Interionic Distance (Å) ^a	Interionic Angle (°) ^a	
1	-	2.264	116.2	<i>mm</i>
2	TMEDA	2.322	117.3	<i>rr</i>
3	Me ₂ PPZ	2.281	120.1	<i>mm</i>
4	DABCO	2.216	107.4	<i>mm</i>
5	PMDTA	2.523	120.0	<i>rr</i>
6	Me ₆ TREN	2.275	119.6	<i>mm</i>

4. 結言

Grignard 試薬を開始剤に用い、二座配位子を有する三級アミン類を添加剤に用いた MMA のアニオン重合を Toluene 溶媒中、Ar 気流下 0 °C で行った。¹H NMR スペクトルから生成のポリマーの Tacticity を求めた結果、TMEDA、PMDTA では syndiotactic、Me₂PPZ、DABCO、Me₆TREN は isotactic 優位なポリマーが得られた。また、SCIGRESS を用いた鎖末端 C-Mg⁺間の構造最適化計算により、Tacticity 発現の機構について検討した。

Tab. 1. Anionic Polymerization of MMA in Toluene at 0 °C and -78 °C under Ar

Entry	MMA (mmol)	<i>n</i> -BuMgBr (mmol)	BzMgBr (mmol)	Additives		Add./Ini.	Time (h)	Temp (°C)	Yield (%)	<i>M_n</i> × 10 ³		<i>M_w</i> / <i>M_n</i> ^a			Tacticities ^b			
				Type	(mmol)					Calc.	Obst.	<i>mm</i>	<i>mr</i>	<i>rr</i>				
1	15.0	0.54	-	-	-	-	24.0	0	20	2.70	5.22	2.61	0.84	0.10	0.06			
2	15.0	0.54	-	TMEDA	1.08	2.0	24.0	0	25	2.70	3.86	1.58	0.20	0.22	0.58			
3	12.5	0.25	-	TMEDA	2.00	8.0	7.0	0	18	5.00	4.01	2.04	0.16	0.25	0.59			
4	50.0	0.50	-	Me ₂ PPZ	1.00	2.0	24.0	0	13	10.00	7.73	3.02	0.74	0.06	0.20			
5	12.5	0.25	-	Me ₂ PPZ	2.00	8.0	7.0	0	15	5.00	3.92	2.23	0.75	0.07	0.20			
6	15.0	0.54	-	DABCO	1.08	2.0	20.0	0	10	2.70	5.52	1.77	0.57	0.19	0.24			
7	12.5	0.25	-	DABCO	2.00	8.0	7.0	0	11	5.00	5.23	3.19	0.62	0.10	0.28			
8	15.0	0.50	-	PMDTA	1.00	2.0	24.0	0	11	3.00	3.87	1.81	0.44	0.15	0.40			
9	15.0	0.30	-	Me ₆ TREN	0.60	2.0	24.0	0	6.7	5.00	6.14	2.40	0.81	0.02	0.17			
10	15.0	-	0.50	TMEDA	2.00	4.0	24.0	-78	29	3.00	2.90	2.01	0.07	0.04	0.89			

a: Determined by GPC b: Determined by ¹H NMR