

# ポリメタクリル酸メチルのラジカル重合反応 シミュレーションによる立体規則性の解析

(名大院情報科学\*, CREST-JST\*\*, 京大 ESICB\*\*\*)

○高柳 昌芳\*,\*\*, 松本 健太郎\*, 長岡 正隆\*,\*\*,\*\*\*

## Analysis on the tacticity of poly(methyl methacrylate) by simulating radical polymerization process

(Graduate School of Information Science, Nagoya University\*, CREST-JST\*\*,  
ESICB, Kyoto University\*\*\*)

○Masayoshi Takayanagi\*,\*\*, Kentaro Matsumoto\*, Masataka Nagaoka\*,\*\*,\*\*\*

【背景】 ポリメタクリル酸メチル (poly(methyl methacrylate), PMMA) はメタクリル酸メチル (methyl methacrylate, MMA) 単量体の重合により生成される高分子であり、アクリルガラスとして日常的に利用されている。ラジカル重合は有用な PMMA 重合手法の1つであり、重合開始剤により生成されるラジカル炭素が MMA ビニル基の  $\beta$  炭素を攻撃することで成長反応が進行する (図1)。PMMA の立体規則性 (タクティシティ) はマクロな物性にも影響を与える重要な性質であり、高分子内で隣接する2つの不斉炭素の側鎖が同じ方向を向いている場合はメソ二連子、異なる方向を向いている場合はラセモ二連子と定義される (図2)。バルク重合により得られる PMMA の立体規則性はメソ比が約 20% (温度などに依存して数%変化する) であり、マクロな物性を改良することを目的として、立体規則性が大きく異なる PMMA を与えるラジカル重合手法が探索されている。有望な手法の1つとして、多孔性配位高分子 (PCP) あるいは有機金属錯体 (MOF) のナノサイズ細孔内部に単量体と重合開始剤を封入した上でラジカル重合を行う手法が提案されている[1,2]。温度 343 K において、バルク重合での PMMA のメソ比が 22% であるのに対し、一次元細孔を有する PCP である  $[\text{Zn}_2(\text{BDC})_2\text{TED}]$  (BDC はテレフタル酸、TED はトリエチレンジアミン) 細孔内ラジカル重合でのメソ比は 28% に変化する[1]。さらに、BDC 配位子を他の配位子に変更することで、メソ比を 50% 以上に大きく変化させることにも成功している[2]。この立体規則性の変化は、側鎖が同じ側に存在することで断面積が狭くなるメソ体の方が、狭い PCP 細孔内では安定になるためと推測されているものの、BDC を異なる配位子に変更することによる立体規則性変化の機構を原子レベルから説明することは未だできていない。そこで我々は、バルク相および PCP 細孔内における PMMA ラジカル重合反応による立体規則性制御機構を原子レベルから理解することを目的として、混合モンテカルロ (MC) /分子動力学 (MD) 反応法[3]をバルク相ラジカル重合反応に適用することで、ラジカル重合における立体規則性制御機構の解析に着手した。

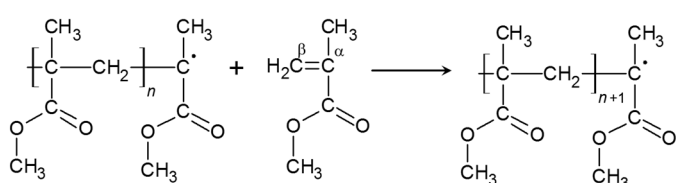


図1. PMMA ラジカル重合における成長反応

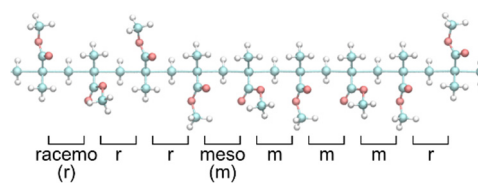


図2. PMMA の立体規則性

【計算手順】 MD 計算は AMBER 14 pmemd ソルバにより実行した。バルク重合の実験条件[1,2]と同じ温度 343 K、圧力 1 atm における温度、圧力一定条件を課した。MMA 単量体の力場は、以前報告したものを利用した[4]。PMMA ラジカルの力場は、DFT 計算による分子内回転障壁を再現するようにパラメータを決定した。1 分子の MMA 二量体ラジカル分子の周囲に 158 分子の MMA 単量体を配置することで、バルク相 MMA 重合系を作成した。混合 MC/MD 反応法における MC 法で取り扱う化学反応は、ラジカル重合成長反応 1 種類のみとした。反応条件は、PMMA ラジカル末端のラジカル原子と、MMA 単量体ビニル基  $\beta$  炭素間の距離が 3.5 Å 以内と設定した (図 3)。混合 MC/MD 反応シミュレーション

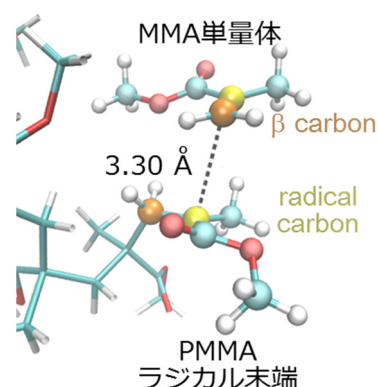


図 3. 成長反応条件を満たすスナップショット例

の 1 サイクルは以下の手順とした。(1) 20 ps の MD 計算実行。(2) 反応条件を満たす反応候補の探索、見つかった場合はラジカル炭素と  $\beta$  炭素間に結合を生成、見つからなかった場合はサイクル終了。(3) 反応部位の構造緩和、平衡化 MD 計算 10 ps を実行。(4) 反応前後のエネルギー差に対しメトロポリス法判定、棄却の場合は成長反応前 ((1) 終了時点) に戻る。以上の MC/MD 反応サイクルを実行可能な混合 MC/MD 反応プログラムを新規に開発し、100 サイクルを実行した。

【結果】 初期の MC/MD サイクルでは、ラジカル末端への MMA 単量体の接近は容易であり、ほぼ全てのサイクルで成長反応が進行した。反応が進行するに従い、伸長した PMMA が周期境界ボックス内を占める割合が増大することでラジカル末端への単量体接近が阻害され、成長反応頻度は低下した。100 サイクル終了時には、PMMA は 50 量体にまで成長した (図 4)。成長反応条件を満たした PMMA ラジカル末端と MMA 単量体の配座の解析により、メソおよびラセモ二連子を与える成長反応の頻度因子の比はおおよそ 1 : 1 である結果を得た。当日は、立体規則性を決定するもう一つの重要な要因である成長反応活性化障壁も含めて、微視的な立体規則性制御機構について報告する。

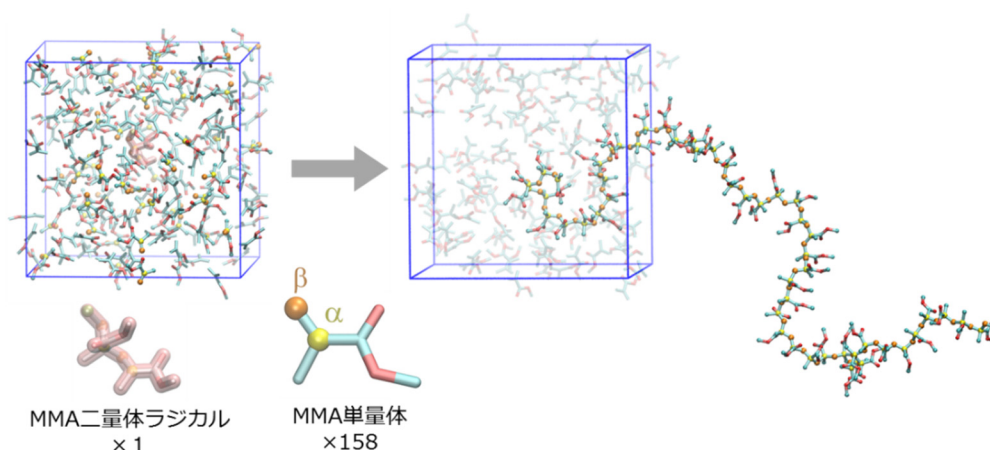


図 4. 混合 MC/MD 反応シミュレーション 100 サイクル実行により得た PMMA 50 量体

【参考文献】 [1] Uemura, T.; Ono, Y.; Kitagawa, K.; Kitagawa, S., *Macromolecules* **2008**, *41*, 87–94. [2] Uemura, T.; Ono, Y.; Hijikata, Y.; Kitagawa, S., *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4917–4924. [3] Nagaoka, M.; Suzuki, Y.; Okamoto, T.; Takenaka, N. *Chem. Phys. Lett.* **2013**, *583*, 80–86. [4] Takayanagi, M.; Pakhira, S.; Nagaoka, M. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 27291–27297.