

高温重合によるマクロモノマーの合成とその反応性

UFO開発研究所 河合道弘

200 以上の高温での連続塊状重合によって合成されたPolyBA (ポリアクリル酸ブチルエステル) は、末端に不飽和結合を有することが分かった。高分子鎖1本あたりの不飽和結合数は約0.9であり、高温重合によってマクロモノマーを合成できることを見出した。PolyBAのラジカル分解を行うと200 から高分子の切断が起こり不飽和結合数が増加することから、末端不飽和結合の生成機構は主鎖からの水素引き抜き 切断の分解反応であると推定された。BAを主成分としてMMA (メタクリル酸メチルエステル)、AA (アクリル酸) やGMA (メタクリル酸グリシジルエステル) を共重合して種々のマクロモノマーを合成したが、どれも末端2重結合数は高く、マクロモノマー主鎖への官能基の導入が容易にできることが確認された。マクロモノマーの共重合性については、位が水素であるアクリル酸エステル類、St (スチレン)、AN (アクリロニトリル) と共重合可能なことが確認され、一方、MMAのような 位に置換基をもつモノマーとは共重合しにくいことがわかった。

1 緒言

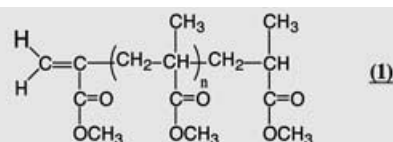
高分子材料の高性能化・高機能化を目的に、リビングラジカル重合を始めとした高分子構造を制御する重合方法の研究・開発が盛んに行われている。その中で、マクロモノマーによる高分子構造の制御は、特殊な技術を必要とせず、一般のラジカル重合で比較的容易に誰でも取り扱うことができる点で工業的に意義深い。マクロモノマーおよびそれを利用したグラフトポリマーに関する研究・開発は古くから行われており、マクロモノマーの製法も様々な方法が提案され、工業的にも多くのマクロモノマーやグラフトポリマーが製品化されている。¹⁾

Milkovichら²⁾は、リビングアニオン重合でポリスチリルアニオンを合成し、エチレンオキサイドに続いてメタクリル酸クロライドを反応させメタクリル酸エステル末端のスチレンマクロモノマーを合成した。Asamiら³⁾は、ポリスチリルアニオンを4-ビニルベンジルクロリドでクエンチしスチリル末端のポリスチレンマクロモノマーを合成している。アニオン重合法によって合成されるマクロモノマーはサートマー社によって "Macromer" の商標で工業化された。アニオン重合法は分子量分布等の分子構造を制御でき、末端二重結合導入率が高いという利点を持つが、モノマーの精製、開始剤、末端変性化合物にコストがかかり、またリビング末端を失活させるのでマクロモノマー鎖中に官能基を導入しにくい等の欠点を有する。

Yamashitaら⁴⁾はチオグリコール酸存在下にMMAをラジカル重合し、連鎖移動反応によって高分子末端にカルボン酸をもつブレポリマーを合成し、続いてGMAとブレポリマー末端を反応させることにより末端メタクリル酸エステル型のポリMMAマクロモノマーを合成した。東亜合成(株)によってラジカル連鎖移動反応によるマクロモノマーは製品化された。このようなラジカル重合によるマクロモノマーの製法は、アニオン重合に比べて低コストになる点が特徴である。しかし、依然としてカルボン酸やカ

ルボン酸と反応しやすい官能基を主鎖中に導入できない点、連鎖移動剤の耐候性への影響、重合と末端変性の2段工程からくるコスト高等の難点を有する。

近年、付加開裂反応を利用したマクロモノマーの製法が報告されている。Cacioliら⁴⁾は触媒的連鎖移動剤で知られるCo錯体存在下にMMAをラジカル重合しビニリデン型の末端二重結合を有するPoly MMAマクロモノマー (1) を合成し、New マクロモノマーと報告した。



Cacioliら⁴⁾、Rizzardoら^{5),6)}はそのマクロモノマーの反応性についても調べ、単独重合性はないが、St、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類等の各種モノマーとの共重合性があることを報告した。Yamadaら⁷⁾は プロモメチルアクリル酸エステル存在下にMMAを始めとする各種モノマーをラジカル重合し付加開裂反応によって末端ビニリデン型マクロモノマーを合成した。付加開裂反応を利用したマクロモノマーの製法は、付加開裂型連鎖移動剤に成長ラジカルが付加した際に開裂反応によってポリマー末端に不飽和結合が導入されるため、重合工程で同時にマクロモノマーが製造される。また、後反応工程が無いので種々の官能基も比較的自由に導入できる点で優れている。しかし、付加開裂型連鎖移動剤が高価であることや着色や性能上の問題から連鎖移動剤残査の除去が必要となる場合があるのが欠点である

Suyamaら⁸⁾は連鎖移動剤として知られる メチルスチレンメチルスチレンダイマー (AMSD) 存在下にStを重合し、その連鎖移動反応機構が付加開裂型連鎖移動反応であることをを明らかにし、合成されたポリSt末端にビニリデン型の不飽和結合が導入されることを示した。

AMSDは安価な連鎖移動剤であるが連鎖移動定数が高くなく、末端二重結合導入率を高くするにはAMSD添加量を多くする必要がありAMSD残査が残るといった欠点を有する。

筆者らは、高温でのラジカル重合によって連鎖移動剤等を一切用いずビニリデン型の末端二重結合を有するマクロモノマーの合成方法を見出し⁹⁾、その反応性についても調べたのでその結果を報告する。

2 実験

2.1 試薬

すべてのモノマー、ラジカル開始剤、有機溶剤は工業製品を精製せず、購入品をそのまま利用した。

<モノマー - >

アクリル酸ブチル (BA)、アクリル酸エチル (EA)、スチレン (St)、メタクリル酸メチル (MMA)、アクリロニトリル (AN)、メタクリル酸グリシジル (GMA)

<ラジカル開始剤> ジ-*t*-ブチルパーオキシド (DTBP)、*t*-ブチルハイドロパーオキシド (PBH)、アゾビスイソブチロニトリル (AIBN)、アゾビスイソバレロニトリル (AIVN)

<有機溶剤> メチルエチルケトン (MEK)、ジメチルホルムアミド (DMF)、ブチルアセテート (BAC)

2.2 実験装置

2.2.1 高温連続重合装置および重合方法

高温重合装置にはFig. 1のような連続攪拌槽型反応器 (CSTR) を使用した。反応器は約 1 L の SUS316 製の耐圧容器で、オイルジャケットを有し最高 4.0 MPa・s の圧力、350 までの温度で使用できる。重合は Feed タンクに調整されたモノマー液をポンプで反応器へ連続的に供給することで行われる。重合液は反応器中の液面が一定になるように制御されながら、反応器から連続的、一定流量で抜き出される。引き続き、重合液は蒸発器に送液され、ポリマーと揮発成分に分離される。重合率は、供給したモノマー量と得られたポリマー重量から求めた。

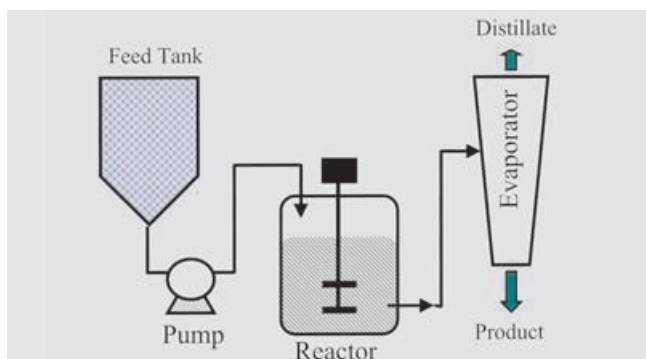


Fig.1 Schematic diagram of apparatus for continuous polymerization (CSTR) at high temperature

2.2.2 封管反応 (バッチ反応)

OD.10mm の SUS316 製の反応管に脱気された所定の試料を仕込み、Swage Lok 社のキャップで封をし、所定温度の OIL バスへ投入する。所定時間後、引き上げて開封し試料を取り出す。

2.2.3 セミバッチ反応

コンデンサー付き 1L のガラス製フラスコに、N₂ 置換後に有機溶剤、マクロモノマーの所定量を仕込み、所定温度に昇温したのち開始剤、共重合モノマー、有機溶剤をポンプで定量的にフィードし共重合を行った。反応中、窒素雰囲気を保つために小流量の N₂ を反応器中に流した。

2.2.4 分子量測定 (GPC)

GPC 装置は、東ソー製 HLC-8120GPC を使用。GPC カラムは東ソー製 TSK gel Multipore HXL-MMI を 4 本使用し、溶離液は THF を使用した。較正曲線には標準ポリスチレン (PSt) と標準ポリアクリル酸ブチル (PBA) をもちい、試料が PBA の場合は PBA 較正曲線を用い、他の試料の場合は PSt 較正曲線を使用し分子量を較正した。

2.2.6 核磁気共鳴 (NMR)

核磁気共鳴 (NMR) スペクトルは、日本電子社製 JNM-EX270 型 (270MHz) 核磁気共鳴測定装置を用いて測定した。溶媒には、重クロロホルムまたは重アセトンを使用した。

2.2.7 MALDI-TOF-MS (Matrix Assisted Laser Desorption Ionization Time of Flight Mass Spectrometry)

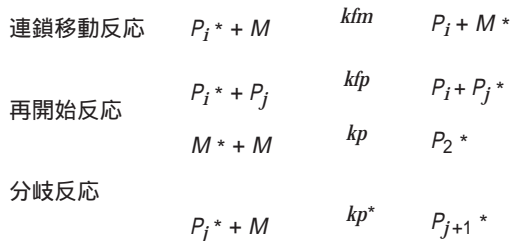
装置は Applied Biosystems 社製 Voyager-DE-RP 型質量分析計を使用した。マトリクスには Dithranol、イオン化助剤には NaI を使用し測定した。

3 理論

3.1 ラジカル重合素反応

一般にラジカル重合素反応式は下記の開始反応、生長反応、停止反応、連鎖移動反応からなる。本系では無溶剤での重合のみ取り扱うので、連鎖移動反応としてはモノマーとポリマーへの連鎖移動反応のみ記す。

開始反応	I	kd	R_c^*
	$R_c^* + M$	kdc	P_1^*
生長反応	$P_n^* + M$	kp	P_{n+1}^*
停止反応	$P_i^* + P_j^*$	ktc	P_{i+j}
	$P_i^* + P_j^*$	ktd	$P_i + P_j$



ここでI:開始剤、M:モノマー、R:開始剤ラジカル、P:ポリマー、*:ラジカル、添え字i,j,n:重合度、kd:分解速度定数、kp:生長速度定数、ktc:再結合反応速度定数、ktd:不均化停止反応速度定数、kf:連鎖移動反応定数、kp*:分岐反応速度定数を表す。

3.2 CSTRプロセスでの速度式

CSTRプロセスの場合、反応系が平衡に達すると、各々の反応速度式は平均滞留時間を用いて下式のように表せる。

$$[I] = \frac{[I]_0}{1 + kd\tau} \dots\dots (1)$$

$$[R^*] = \left(\frac{2fk_d[I]}{kt} \right)^{0.5} \dots\dots (2)$$

$$[M] = \frac{[M]_0}{1 + kp[R^*]} \dots\dots (3)$$

ここで、 $[I]_0$ 、 $[M]_0$ は供給液の開始剤濃度、モノマー濃度、 $[I]$ 、 $[M]$ は反応器内の平衡開始剤濃度、平衡モノマー濃度、 $[R^*]$ はラジカル濃度、 f は開始剤効率を表す。

数平均重合度は、下式のように表せる。一般にポリマーへの連鎖移動反応はポリマー数を変化させないのでモノマーへの連鎖移動反応のみを考慮する。

$$\frac{1}{P_n} = \frac{(k_{tc}/2 + k_{td})[R^*]}{kp[M]} + \frac{k_{fm}}{kp} \dots\dots (4)$$

4 結果と考察

4.1 BAの高温連続塊状重合

230、250、270、290 の高温下、開始剤にDTBPを用い、平均滞留時間は12分と一定にし、種々の開始剤濃度でBAの連続塊状重合を行った。Fig. 2にBAの転化率を示す。反応時間は12分と短いですが、すべての重合実験で85%以上の転化率となった。

得られたPoly BAの数平均分子量 MnとDTBP濃度の関係をFig.3に示す。CSTRでは、数平均重合度は式(4)のように表せるが、十分に開始剤の分解率が高い場合($kd \gg 1$)かつ重合率が高い場合($kp[R^*] \gg 1$)は、式(4)は式(4')に近似できる。塊状重合では $[M]_0$ はほぼ一定なので数平均重合度 P_n の逆数は開始剤濃度に比例する。

$$[I] \cong \frac{[I]_0}{kd\tau} \dots\dots (4')$$

$$[M] \cong \frac{[M]_0}{kp[R^*]} \dots\dots (3')$$

$$\frac{1}{P_n} \cong \frac{2(k_{tc}/2 + k_{td})[I]_0}{(k_{tc} + k_{td})[M]_0} + \frac{k_{fm}}{kp} \dots\dots (4')$$

実験で用いたDTBPの分解速度定数は

$$K_d = 3.68 \times 10^{15} \times \exp(-33400/RT) \text{ [min}^{-1}\text{]}$$

であるので、式(1)からDTBPの分解率を計算すると230 以上では99%以上の分解率と見積もられる。

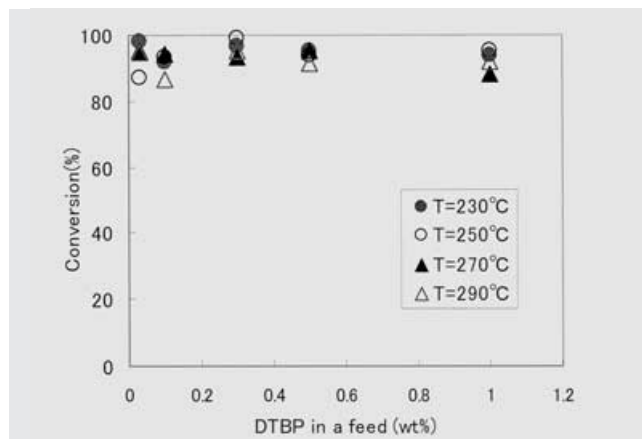


Fig.2 High temperature bulk polymerization of BA in a CSTR. DTBP conc. vs. Conversion. Residence time is 12 min.

また、BAの重合率はFig. 2に示すように85%以上と高いため、数平均分子量の逆数は式(4')のように開始剤濃度に比例関係になるはずである。しかし、Fig. 3に示されたように230~290 で重合されたPoly BAの数平均分子量は開始剤濃度に対してほとんど依存しない結果となった。このことは連鎖移動項が数平均分子量を決める支配的因子となっていることを示す。

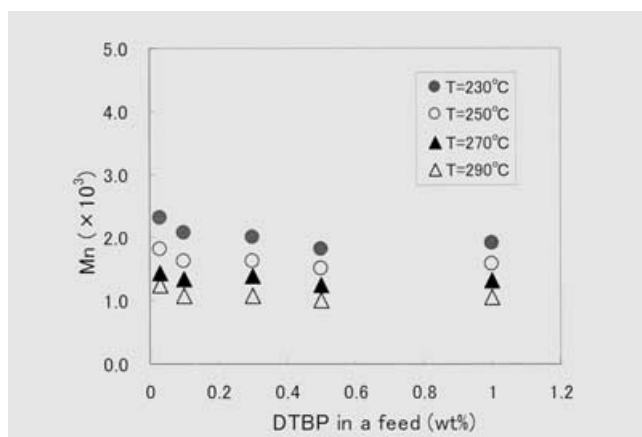


Fig.3 High temperature bulk polymerization of BA in a CSTR at different initiator conc. DTBP conc. vs. Mn. Residence time is 12 min. Mns were calibrated with poly BA standard polymers.

Fig. 4に250、DTBP濃度0.1wt%で合成したPoly BAの¹H-NMR測定結果を示す。重アセトン溶媒中で測定した結果、5.61ppmと6.14ppmにオレフィンに由来するスペクトルが観察された。DEPTとC-H COSYの測定も行い、この不飽和結合が内部オレフィンではなく、Poly BAの末端に位置する末端不飽和結合のプロトンであると帰属された。また、4.0ppmのスペクトルは、BAのブチルエ

ステル基の 位のプロトンを示す。この積分値と末端不飽和結合の積分値の比と数平均分子量(Mn)から高分子鎖1本当たりの末端2重結合数f(ファンクショナリティ)を求めるとf=0.88となった。つまり、平均して88%のポリマー鎖が末端に1つの不飽和結合を有することが示され、マクロモノマーの存在が示唆された。

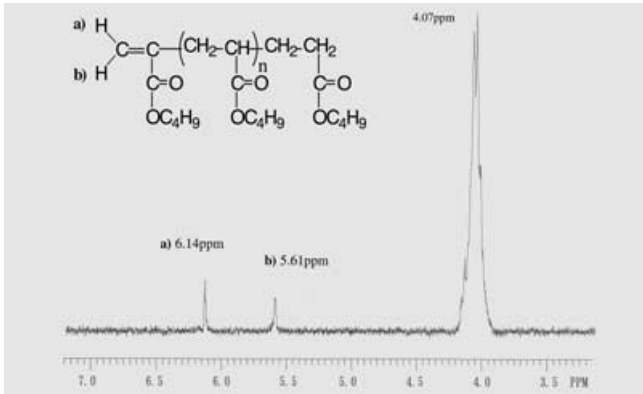


Fig. 4 ¹H NMR spectrum of poly butyl acrylate synthesized at 250

Fig. 5 にPoly BAのMALDI-TOF-MSのスペクトルを示す。

MALDI-TOF-MSは、近年、高分子末端の解析の手法として注目されている方法で、マトリクスを利用してイオン化するため高分子鎖のフラグメンテーションを抑制し高分子の分子量を精度良く測定できる分析法である。Fig. 5 中の中央のピークはBAの8量体に関連するもので3つのピークから成り立っていることが分かる。3つのピークはBAモノマーの分子量である128毎にスペクトル全体にわたって繰り返されており、3つのピークの分子量差が末端構造の違いを示す。

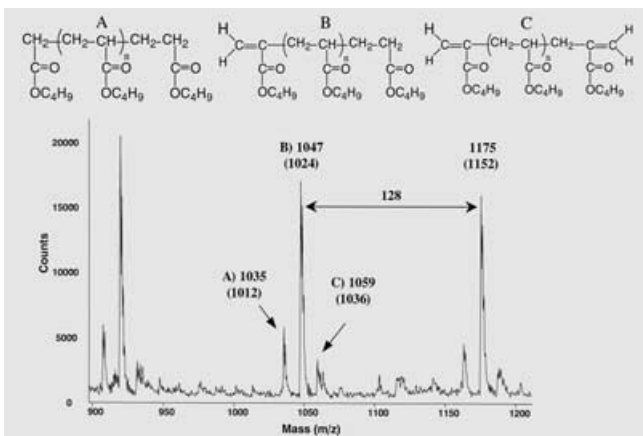


Fig. 5 MALDI TOF MS spectrum of polybutyl acrylate prepared in a CSTR at 250 , DTBP=0.1 wt%

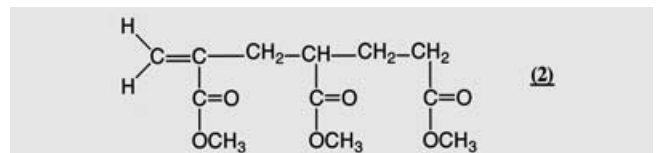
Fig. 5 中の左端のピークAは分子量が1012で図中の上部に示す構造式(A)、ピークBは分子量が1024で構造式(B)、ピークCは分子量1036で構造式(C)と推定された。MALDI-TOF-MSの結果はNMRによって推定された末端構造式と良く一致している。また、片末端に不飽和結合をもつPoly BAが最も多く存在するが、同時に両末端に不飽和結合をもつテレケリック成分と不飽和結合をもたない成分の存在も示唆した。

さらに、開始剤としてDTBPを用いているが、DTBPから発生

するt-ブトキシラジカルやメチルラジカルが付加したスペクトルは観察されなかった。このことから開始剤以外の因子によって分子量が支配的に決定されることが確認された。

ここで、高温重合で分子量を支配する因子について考える。数平均重合度を表す速度式(4)から考えると、モノマーへの連鎖移動反応が主に分子量を決定する因子と考えられる。その場合、末端構造解析の結果を踏まえると、BAの 位の水素が引き抜かれることになる。しかし、活性なアクリロイルの2重結合に優先して 位の水素が引き抜かれるとは極めて考えにくい。また、Fig. 5のA成分の存在については、モノマーへの連鎖移動反応では説明がつかない。

一方、ポリアクリレートの熱分解の研究は古くより行われており、Haken¹⁰⁾、¹¹⁾ら、Tsuge¹²⁾らはポリメチルアクリレート(PMA)を980、510まで昇温して熱分解し、(2)の構造のTrimerが多く発生することを報告している。



Haken¹⁰⁾らは、Trimerを発生させる熱分解の機構として、Homolyticな切断から発生したポリマー末端ラジカルが前々末端ユニットの 位の水素を引き抜くBack biting反応(1,5hydrogen abstraction)を起こし3級ラジカルを生成し、切断を経て末端2重結合が生成するという機構を提案している。その機構図をFig. 6に示す。

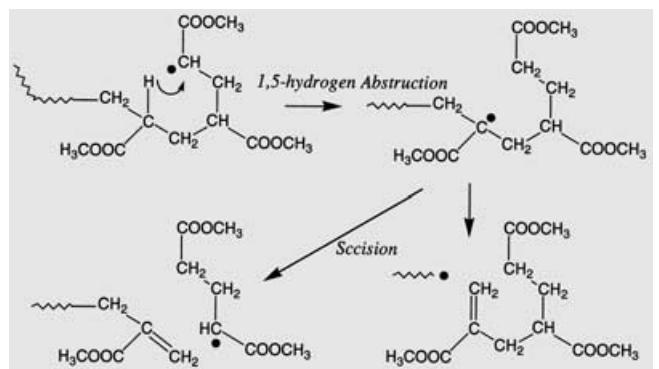


Fig.6 Intramolecular Cleavage Reaction

HakenやTsugeらの熱分解実験ではラジカル源がHomolyticな切断によるので、効率のよいラジカル発生のためには300以上の高温が必要であるが、ラジカル重合では開始剤によってラジカルが一定量供給されるので300以下でも水素引き抜き反応切断という分解反応が起こり分子量を低下させると予想される。これを確かめるために末端に2重結合をほとんど持たないPoly BAを合成し、ラジカル発生剤であるDTBPやPBHの存在下、120、160、200、230でラジカル分解が起こるかどうかを調べた。その結果をTable-1に示す。

分解時間はラジカル発生量が等しくなるよう開始剤の分解速度定数から計算して決めた。結果、120、160では、重量平

均分子量は増大し、高分子量側へのみ分子量分布が広がること
 が分かった。主鎖中の水素引き抜き反応 3級ラジカル同士の再
 結合からMwが増大すると考えられる。一方、200 以上では高
 分子量側へのシフトはなく、低分子量側のみ増大した。また、
¹H-NMRの結果からも末端2重結合のピークが増大することが確
 認され、約200 以上で 切断が起こり、分子量が低下すること
 が確認された。

Table-1 Radical decomposition of Poly BA

Run No.	Decomp. Temp. (°C)	Poly BA (phr)	Solv. MEK (phr)	Initiator		Time*2 (min)	GPC		¹ H NMR Ester TDB
				DTBP (phr)	PBH (phr)		Mw (× 10 ³)	Mn (× 10 ³)	
Original*1	-	-	-	-	-	-	22.7	7.4	291
TD-1	120	100	-	0.1	-	1440	47.0	10.4	363
TD-2	160	100	-	0.1	-	30	34.0	8.4	502
TD-3	200	100	-	-	0.07	120	19.2	6.3	147
TD-4	230	100	-	-	0.07	30	17.8	5.2	71

*1: Original polybutylacrylate was prepared at 120°C with AIBN in a CSTR.
 *2: Calculated from decomposition rate constant of initiators.
 *3: Ratio of Ester (4.1ppm) to TDB (terminal double bond 6.1ppm and 5.5ppm)

以上のように300 以下でも 切断がおこることが確認された。
 BAの高温重合における分子量の支配因子は開始剤やモノマーへの
 連鎖移動反応でなくポリマーからの水素引き抜き反応と引き
 続いて起こる 切断による高分子鎖の分解反応であると考えら
 れる。ただし、速度論的には高分子の切断が数平均分子量を決
 める主要因になっても、切断頻度はラジカル濃度に依存すると
 考えられる。つまり、依然、数平均分子量は開始剤濃度に影響
 されるはずであり、Fig. 3 に示された開始剤濃度に対するMnの
 鈍感性を完全には説明できておらず、今後の課題といえる。

また、MALDI-TOF-MSで示された (A) 成分、(C) 成分の存
 在については次のように考察する。水素引き抜き反応は2種類に
 分けられる。1つはBack Biting反応のような1分子反応。もうひとつ
 はポリマー濃度が高い場合に起こりやすくなる2分子間での水
 素引き抜き反応である。具体的には開始剤ラジカルの高分子主
 鎖からの水素引き抜き反応および生長ラジカルの高分子鎖から
 の水素引き抜き反応である。

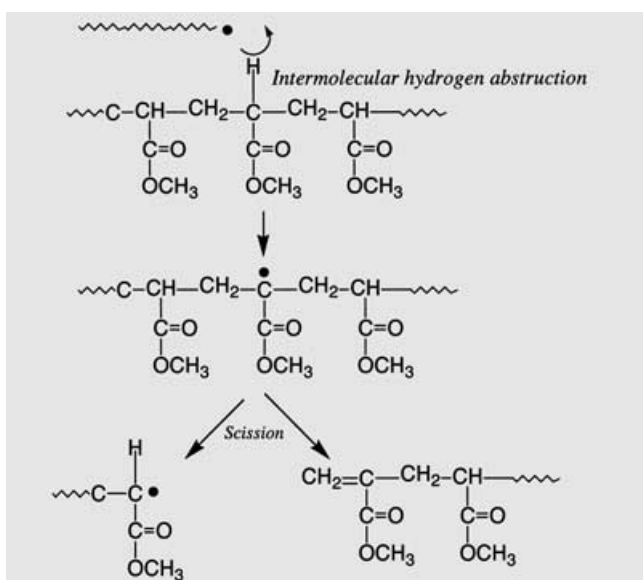


Fig.7 Intermolecular Cleavage Reaction

1分子水素引き抜き反応のみしか起こらない場合は、構造的に
 片末端2重結合成分 ((B) 成分) しか生成できない。2分子間での
 水素引き抜き反応のみ起こる場合は確率的に1:2:1の割合で末端
 2重結合を持たない (A) 成分、片末端2重結合の (B) 成分、両末
 端2重結合成分の (C) 成分が生成する。一般的に、1分子反応の方
 が2分子間反応に比べて速いけれども、高分子濃度の高くなる連
 続塊状重合の場合は2分子間反応も無視できず、構造式 (A)
 (C) 成分が生成されたと説明できる。Fig. 7 に2分子間水素引き
 抜き反応機構を示す。

4.2 各種マクロモノマーの合成

BAの高温重合によって、末端に不飽和結合をもつPBAマクロ
 モノマーが合成できることが分かった。次に種々の組成におい
 てファンクショナリティの高いマクロモノマーを合成できるか
 を調べた。具体的にはBAを中心にMMAとの共重合、官能基を
 もつAAやGMAとの高温塊状ラジカル共重合を行い、そのファン
 クショナリティを測定した。全ての共重合体で十分に高いファン
 クショナリティを示した。Table- 2 にその結果を示す。

Table-2 Different macromonomers synthesized by high temperature polymerization method .

Sample Name	Composition (wt%)				Mw*2	Mn*2	f*1
	BA	MMA	GMA	AA			
MM-1	100				2600	1300	0.95
MM-2	100				3800 (3520*3)	2050 (1860*3)	0.97 (0.87)
MM-3	72	28			3100	1500	0.91
MM-4	56	44			3100	1500	1.02
MM-5	80		20		2600	1400	0.96
MM-6	90		10		2800	1700	0.74

*1: The number of terminal double bond per chain.
 *2: Molecular weight by GPC (calibrated with Poly St standard polymer)
 *3: Molecular weight by GPC (calibrated with Poly BA standard polymer)

4.3 ラジカル重合性

4.3.1 単独重合性

高温重合によって高いファンクショナリティを持つマクロモノ
 マーが合成できることが分かった。次にその末端2重結合のラジ
 カル重合性について調べた。

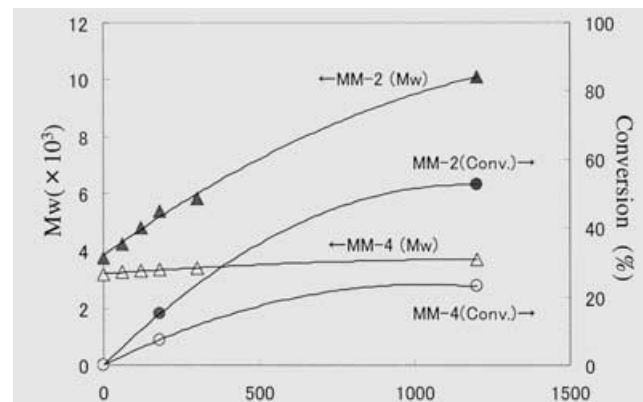


Fig.8 Homo polymerization of macromonomer. Temp.75
 MM / AIBN = 100 / 0.5 wt ratio

Table- 2 中のMM-2とMM-4について75 での単独重合を行い、
 その結果をFig. 8 に示す。BAの単独重合体であるMM-2は1200分

後にはMwが2.5倍に達し、末端2重結合も60%近く消費され、僅かではあるが単独重合性を示した。一方、BA/MMA=50/50mol%で共重合されたMM-4の単独重合では、ほとんど分子量は増大せず、末端2重結合の転化率も20%程度と低く、ほとんど単独重合性を示さなかった。

4.3.2 PBAマクロモノマーと各種モノマーとの共重合性

PBAマクロモノマーであるMM-1とEAおよびMMAをセミバッチプロセスで共重合した。その結果をFig. 9とFig. 10に示す。

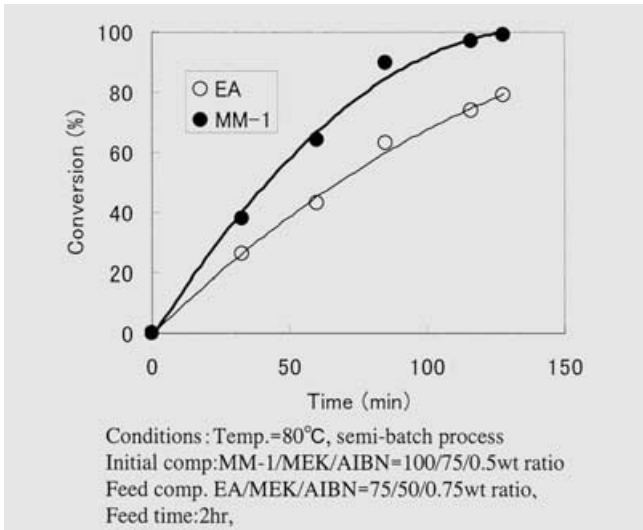


Fig. 9 Time - conversion curve of copolymerization of MM-1 and EA at 80°C in MEK.

MMの重合率は末端2重結合を¹H-NMRで測定し決定し、EA、MMAの重合率はGC測定結果から決定した。Fig. 9からEAに対してMMの末端2重結合はよく共重合することが分かる。最終的にはほぼ末端2重結合の転化率は100%に達した。

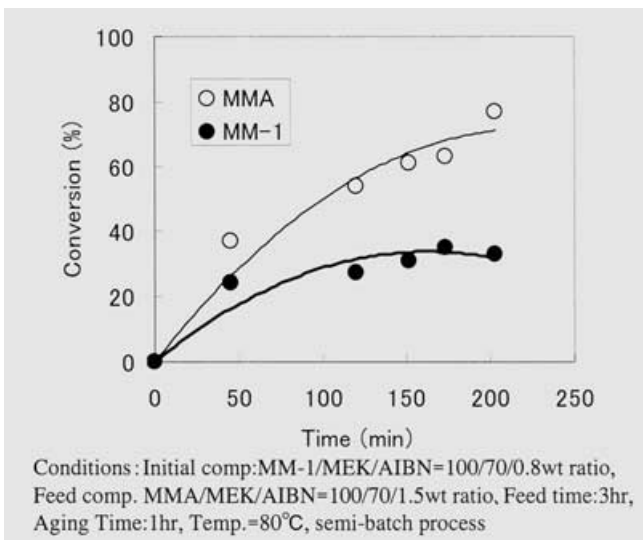


Fig. 10 Time - conversion curve of copolymerization of MM-1 and MMA at 80°C in MEK.

一方、MM-1とMMAとの共重合では、MMAの重合率は増大していくがMMの2重結合の転化率は大きくなり35%にとどまった。

MM-1とAN、Stとの共重合をバッチ反応で行った。その結果を

Fig. 11に示す。末端2重結合の転化率はAN系、St系ともに増大し、AN、StはともにMM-1と共重合することが示された。

以上のようにMM-1はEA、AN、Stに対してよい共重合性を示し、特にEAとの共重合性は高かった。一方、MMAに対しては、低い共重合性を示した。

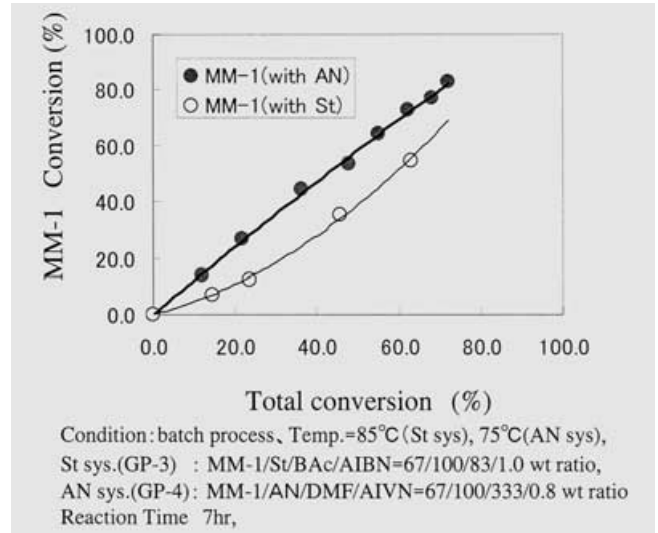


Fig. 11 Copolymerization of MM-1 and St, AN

Cacioliら⁴⁾はCo錯体存在下にMMAを重合し構造式(1)のマクロモノマーを合成し、そのマクロモノマーがEAに対し60%で付加開裂型連鎖移動反応を起こすことを報告している。またCo錯体によって作られたMMAダイマーやトリマーも連鎖移動剤として働くことが報告されている。^{5) 6)}その機構をFig. 12に示す。

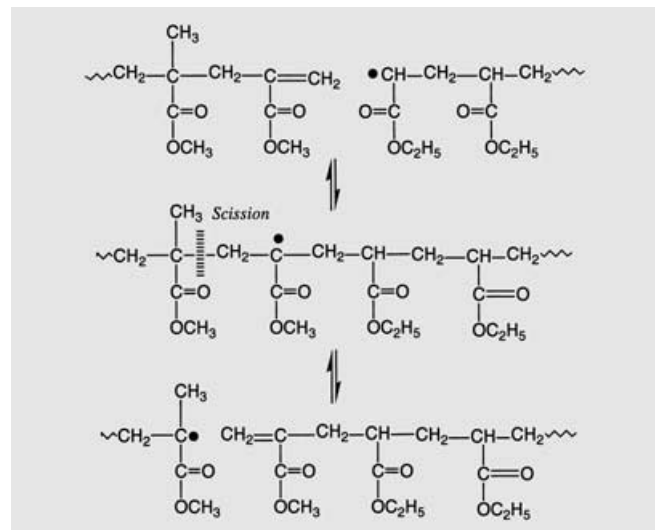


Fig. 12 Addition fragmentation reaction

(1)のマクロモノマーにEAの成長ラジカルが付加すると3級ラジカルが中間体として生成される。Fig. 12の中段の3級ラジカルを中心に、右側はEAユニットであり左側はMMAユニットである。EAモノマーが3級ラジカルに付加すれば分岐ポリマーが生成するが、このMMA側の結合は60%でもEAモノマーの付加反応よりすばやく開裂するために、結果的に連鎖移動反応になる。MM-1とMMAの共重合の場合、MM-1にMMA成長ラジカルが付

加すると3級ラジカルが中間体として生成する。その中間体は Fig. 12の中間体と同一の構造となる。ここで3級ラジカルにMMAが付加すればグラフトポリマーが生成されるが、Fig. 12の機構から考えると、MMAユニット側の位が開裂すると考えられ、MM-1は解重合がおきているかのように見かけ上消費されない。MM-1がMMAと共重合しにくい理由はこのような機構によるためだと考えられる。一方、MM-1とEA, St, ANとの共重合の場合、3級ラジカルの内側位に置換基を有するユニットがなく開裂反応よりも3級ラジカルへのモノマーの付加反応の方が先行し、MM-1はこれらのモノマーと共重合すると考えられる。Table-3にMM-1とEA, AN, St,との共重合性を示す。

Table-3 Monomer reactivity ratio of MM-1 with various monomers

	EA	St	AN
r1	0.9	1.3	0.7

*[M1]>>[M2]
*M2=MM-1, M1=EA, St, AN

4.3.3 マクロモノマー組成の共重合性に対する影響

MMAとBAの共重合体であるMM-3,MM-4, AAとBAの共重合体であるMM-5とEAとの共重合について検討し、結果をTable-4に示す。

Table-4 Copolymerization of MM and EA in MEK at 80

Run No.	MM		Conv.(%)		Mw ($\times 10^3$)	Mw/Mn
	MM No.	Methacrylate ratio (mol%)	MM	EA		
GP-5	MM-3	33	97	86	1600	60.0
GP-6	MM-4	50	91	84	87	14.5
GP-7	MM-5	0	98	90	353	24.5

Conditions: Initial comp:MM/MEK/AIBN=100/100/0.1wt ratio,
Feed comp. EA/MEK/AIBN=100/100/0.4wt ratio,
Feed time:3hr, Aging Time:1hr, Temp.=80°C

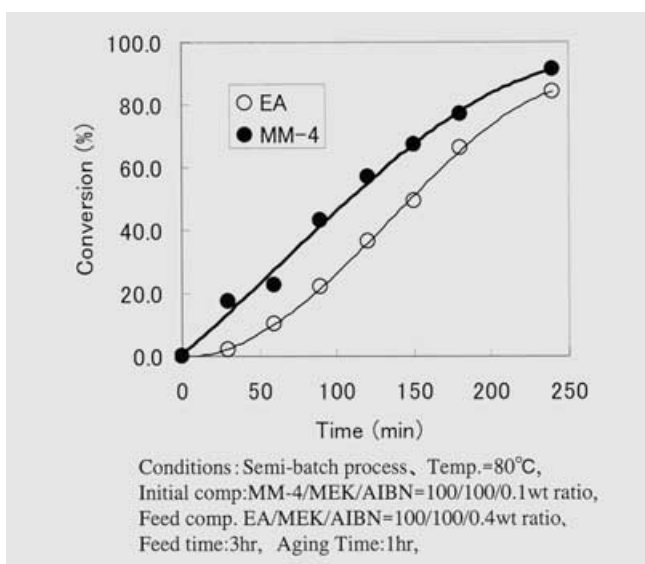


Fig.13 Time - conversion curve of copolymerization of MM-4 and EA at 80 in MEK.

3つの系ともにEAとの共重合性は高く、末端2重結合の転化率は90%以上に達した。Fig.13にMM-4とEAの共重合のTime-Conversion Curveを示す。MM-4の組成がBA/MMA=50/50molでもMM-1と比較EAとの共重合性は差がなく、よく共重合することが示され、末端2重結合の転化率は最終的に91%に達した。Fig.14にGPCチャートを示す。GPCチャートからMM-4のほとんどが高分子量側にシフトしていることが分かる。GPCの面積から計算したMM-4の重合率は85%であり、末端2重結合の転化率と良く一致した。

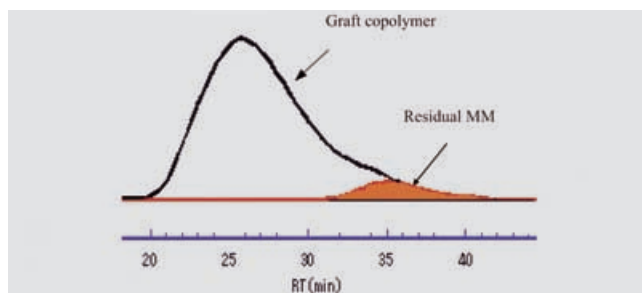


Fig.14 GPC chart of copolymer (GP-6) of MM-4 and EA

次にMM-3,4,5とEAの共重合体のGPCチャートを比較するためFig.15にGPCチャートを示す。MM-4とEAの共重合体GP-6に比べてMM-3, MM-5とEAの共重合体GP-5,7は分子量分布が極めて広く、明確な違いが観察された。

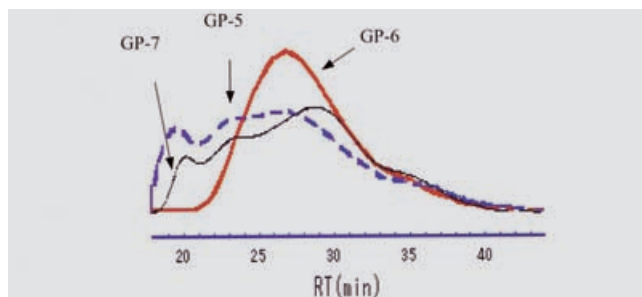


Fig.15 Comparison of GPC charts of GP-5,6,7

GP-5, 7の分子量分布の広さは、MMのもつテレケリック成分の存在が影響すると考えられる。MALDI-TOF-MSの結果から概算すると数%のテレケリック成分が存在すると推定でき、テレケリック成分が架橋構造を形成し分子量分布を広げると考えられる。一方、GP-6が架橋せずに分子量分布が狭い理由としてGP-6の前末端構造が起因していると考えた。MM-4の組成は、モル比でMMA/BA=50/50である。MMAは天井温度が190 付近なので200 以上の高温重合ではMMAが連続して連なる確率は低くなりMM-4ではBAとMMAが交互に連なっている確率が高いと推定される。

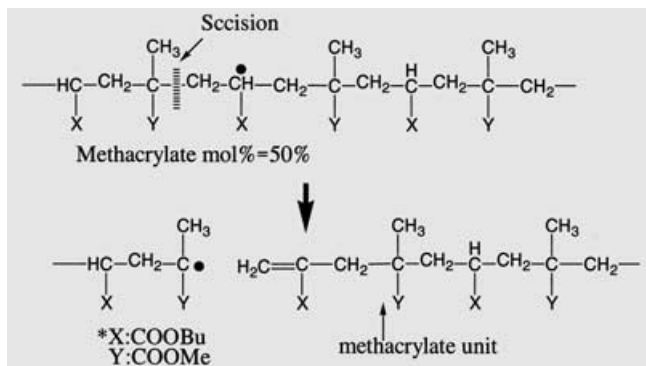


Fig.16 Mechanism of MM-4 formation

Fig. 16にMM-4の末端2重結合の生成機構を示す。MMAとBAが交互に並んだ場合、水素引き抜きはBAの位からのみ行われるので末端ユニットはBAとなり前末端基はMMAになる。MM-4とEAとの共重合の機構をFig. 17に示す。MM-4とEAの共重合では、MM-4末端にEA成長ラジカルが付加し3級ラジカルを生成する。そしてMM-4側が開裂しEAの成長末端に2重結合は移動する。このためMM-4にテレケリック成分があっても、末端2重結合は付加開裂反応によってポリEAに分散するのでテレケリック成分は消滅し片末端MMのみとなり、架橋成分として働かない。生成した片末端MMはメタクリル酸エステル成分を含まないのでEAがグラフトしていく。

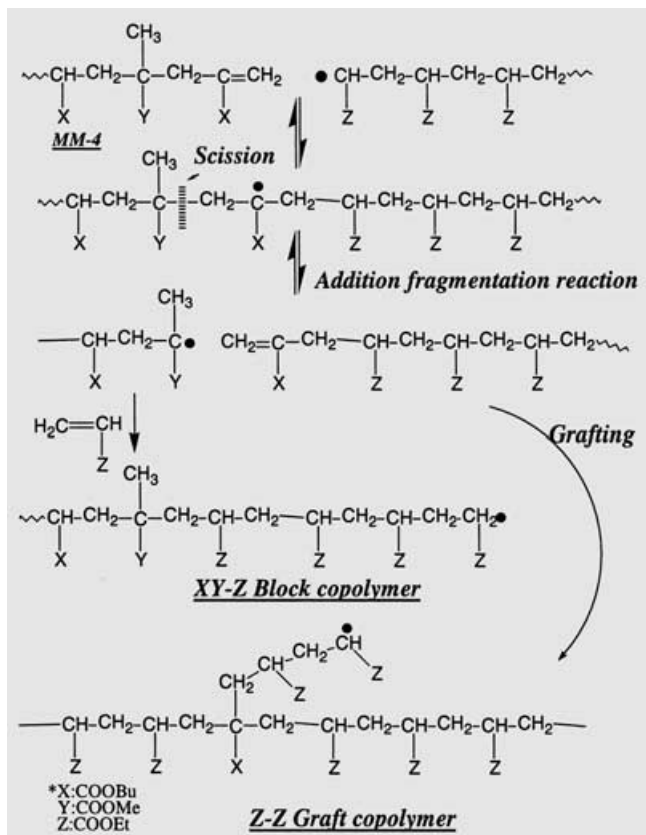


Fig.17 Scheme of the copolymerization of MM-4 and acrylate

一方、MM-3の場合、33mol%がMMAなので平均のシークエンスは-BA-MMA-BA-BA-MMA-BA-となると推定される。MM-3の末端2重結合生成過程をFig. 18に示す。MM-3の前末端基はBAになる確率が非常に高い。

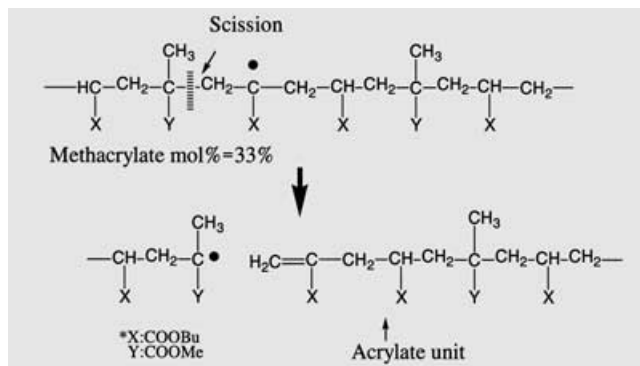


Fig.18 Mechanism of MM-3 formation

したがって、MM-3の共重合系では付加開裂反応は起こりにくいのでテレケリック成分は架橋成分として働き、分子量分布が広がると考えられる。GP-7で用いたMM-5もメタクリル成分を含まないので付加開裂反応を起こさず、GP-5と同様にテレケリック成分による架橋反応を伴い、分子量分布が広がると考えられる。

5 結言

本研究では、200以上の高温での連続塊状ラジカル重合に関して調べ、次のことを見出した。

- 1) 高温ラジカル重合では、ラジカルによる水素引き抜き反応 高分子鎖の切断という連鎖移動反応が繰り返し起こり、分子量を決定する主要因になっている。その結果、高分子鎖末端に2重結合を持つ。これを利用し、高温重合によって末端2重結合を有するマクロモノマーを1段反応で合成できることを見出した。
- 2) 高温重合では容易にカルボン酸やグリシジル基等の官能基をマクロモノマー主鎖に導入できることを確認した。
- 3) 高温重合で得られたマクロモノマーとモノマーとの反応性について調べた。位に置換基をもたないアクリレート、スチレン、アクリロニトリルとは共重合でき、一方、位に置換基をもつメタクリレート等とは共重合しにくいことがわかった。
- 4) マクロモノマー末端不飽和結合の前末端基の構造が、共重合機構に影響を与えることが分かった。マクロモノマーの前末端基の位に置換基を持つ場合、そのマクロモノマーは付加開裂性を持ち、2重結合は成長オリゴマー側へ移動しブロックポリマーを生成する。また、前末端基が位に水素を持つ場合は、グラフト反応が起こることが示唆された。

以上のように、高温ラジカル重合によるマクロモノマーの製法は一段の工程で製造できるので究極に安価なマクロモノマー製造法である。また、官能基を自由に導入できるため工業的価値も高い。一方で、マクロモノマーの末端2重結合の反応性はマクロモノマーの組成やモノマーの組成に強く影響を受けるので、本マクロモノマーの共重合系に関する知見の収集と正しい理解が本マクロモノマー応用のための鍵となると考える。

引用文献

- 1) 山下雄也編著, "マクロモノマーの化学と工業", アイピーシー (1989) .
- 2) G.Schulz, R. Mikovich, *J. Appl. Polym. Sci.*, 27, 4773 (1982)
- 3) R. Asami, M.Takaki, H.Hanataka, *Macromolecules*, 16, 628 (1983)
- 4) P. Cacioli, D. G. Hawthorne, E. Rizzardo, R. L. Laslett, D.HSolomon, *J. Macromol. Sci. Chem.*, A23 (7) , p839 (1986)
- 5) E. Rizzardo, D. S. Harrison, R. L. Laslett, G. F. .Meiji, T. C.Morton, S. H. Thang, *Progress in Pacific Polymer Science*, p77 (1991)
- 6) C. L. Moad, G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Progress in Pacific Polymer Science*, p77 (1991)
- 7) B. Yamada, S. Kobatake, T. Otsu, *Polym. J.*, 24, p281, (1992)
- 8) Y. Watanabe, H. Ishigaki, H. Okada, S. Suyama, *Chem. Lett.*, p1089 (1993)
- 9) J.D. Campbell, F. Teymore. M. Kaai, *PCT Int. Appl. WO* 9907755
- 10) J. K. Haken, D. K. M. Ho, E. Houghton, *J. Polym. Sci. Chem.*, 12, 1163 (1974)
- 11) L. Gunawan, J. K. Haken, *J. Polym. Sci. Chem.* 23 2539 (1985)
- 12) S. Tsuge, S. Hiramatsu, T. Horibe, M. Yamaoka, T. Takeuchi, *Macromolecules*, 8, 721 (1975)