

●フリーラジカル溶液重合を用いた高分子量アクリルポリマーの合成 —重合条件と分子量の関係—

Synthesis of acrylic polymers with high molecular weight using free radical solution polymerization

長谷川 剛史

Takashi Hasegawa

Key Word : Acrylate polymer, Initiator efficiency, Free radical polymerization, Backbiting reaction, Chain transfer

高分子量ポリアクリル酸エステルは粘着剤、ゴム、エラストマーなどに使用されており、性能を決める因子として分子量は非常に重要である。しかし、高分子量ポリアクリル酸エステルの合成に関して、重合条件と分子量の関係を体系的にまとめた報告例は、非常に少ない。

本研究では、重合条件と分子量の関係を理解するために重要な要因である①溶媒への連鎖移動定数、②開始剤効率の粘度依存性、③Back Biting反応が重合速度及び分子量に与える影響の測定をおこない、重合モデルの検討を行った。その結果、①～③を考慮した重合モデルから計算される分子量、重合速度と重合実験で得た結果は非常によく一致した。また、高分子量アクリル酸エステルを得るためには、溶媒への連鎖移動、仕込みモノマー濃度が重要であることが明らかになった。

Acrylic polymers with high molecular weight are widely used in a variety of applications such as adhesives, elastomers, and synthetic rubbers. The molecular weight is of great importance for achieving desirable physical properties. However, up to date, only few reports have been published on quantitative research for the relation between the molecular weight and polymerization conditions for high molecular weight acrylic polymers.

In this work, we investigated the effect of chain transfer to solvent, changes in the initiator efficiency during polymerization, and backbiting reaction on the resultant polymer molecular weight. The calculated molecular weights taking into account the initiator efficiency, chain transfer constants, and backbiting reaction are well in agreement with the experimental results.

東亜合成株式会社 高分子材料研究所

Macromolecular Material Research Laboratory, Toagosei Co., Ltd.

1 緒言

ポリアクリル酸エステルは様々な用途で用いられており、中でも特に、重量平均分子量 (\bar{M}_w) が数十万から数百万の高分子量体は、粘着剤、ゴム、エラストマーとして幅広く使用されている。ポリマーの分子量は構成されるモノマー組成とともに、性能に大きな影響を与え、要求される特性に応じて、最適な分子量のポリマーを設計する必要がある。

ポリアクリル酸エステルは、工業的には、主に溶液、懸濁、乳化などのラジカル重合で合成されている。中でも、溶液重合は、重合中の粘度上昇といったデメリットがあるが、系内はモノマー、溶剤、開始剤のみであり、乳化剤、分散安定剤などを含まないため、不純物の少ないポリマーを取得できる。その特徴を活かし、主に光学系の粘着剤の製造に使用されている¹⁾。

ラジカル溶液重合において、再結合停止反応のみを考慮に入れた瞬間の数平均分子量 (\bar{M}_n) は以下の式(1)で決定される¹⁾。

$$\frac{1}{\bar{M}_n} = \frac{1}{M_1} \left(\underbrace{\frac{\sqrt{[I]}}{[M]} \times \sqrt{f} \times \frac{\sqrt{k_t}}{k_p} \times \sqrt{k_d}}_{\text{開始剤由来項}} + \underbrace{C_M + C_S \frac{[S]}{[M]}}_{\text{連鎖移動由来項}} \right) \quad (1)$$

ここに示すパラメーターは以下の通りである。[I]、[M]、[S]は、それぞれ開始剤、モノマー、溶媒の濃度 (mol/L)、 k_d :開始剤分解速度定数、 k_t :停止反応速度定数、 k_p :生長反応速度定数、 $C_s (=k_{ts}/k_p)$:溶媒の連鎖移動定数 (k_{ts} :溶媒への連鎖移動反応速度定数)、 $C_M (=k_{rM}/k_p)$:モノマーの連鎖移動定数 (k_{rM} :モノマーへの連鎖移動反応速度定数)、 f :開始剤効率、 M_1 :モノマーの分子量。

ポリアクリル酸エステルの分子量に影響を与える因子として、モノマー/開始剤濃度比[M]/[I]に加え、開始剤効率 f 、連鎖移動反応を考慮する必要がある。 \bar{M}_n が数万以下のポリマーを合成する場合、[M]/[I]を変えることや、連鎖移動剤を添加して分子量を調整することが可能である。一方、 \bar{M}_n が数十万以上の高分子量体を合成する際は、[M]/[I]を変えるだけでは、分子量は十分に制御できない。その理由として、開始剤由来項に比べ、連鎖移動由来項の寄与が大きくなり、モノマーや溶媒への連鎖移動が分子量に大きく影響するためである。また、高分子量体合成時には、重合進行による粘度

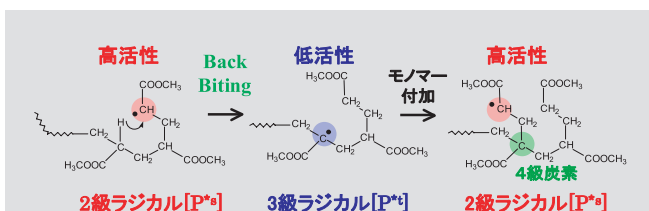


Fig. 1 Back Biting反応と3級ラジカルへのモノマー付加

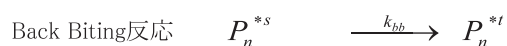
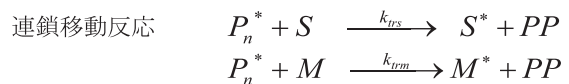
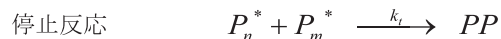
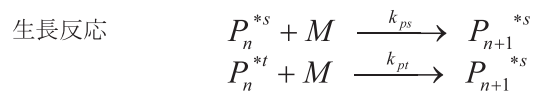
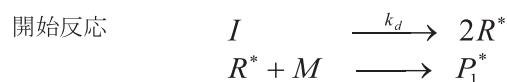
上昇が顕著であり、それに伴う開始剤効率の変化やゲル効果の影響も大きいと考えられる。さらに、アクリル酸エステル特有の分子内連鎖移動反応 (Back Biting反応、Fig. 1) が重合速度や生成分子量に影響することも近年報告されており、考慮する必要がある^{2,3,4)}。

本研究では、高分子量ポリアクリル酸エステルの重合条件と分子量の関係を把握し、望みの分子量のポリマーを合成できるようにすることを目指した。まず、①溶媒への連鎖移動反応定数、②重合進行に伴う粘度変化に対する開始剤効率の変化、③Back Biting反応が重合速度及び分子量に与える影響について測定をおこなった。さらに、①~③を考慮した重合モデルから分子量及び重合速度を算出し、実際に得られた実験結果と比較を行った。

2 理論

2.1 ラジカル重合素反応

一般にラジカル重合の素反応は、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、さらにBack Biting反応を考慮した。Back Biting反応が起きた場合、発生した3級ラジカルに、モノマーの付加、 β -切断反応、他のラジカルとの停止反応のいずれかが続いて起こる。本研究では重合温度が40°Cと比較的低温であることから、 β -切断反応は考慮せず、全ての3級ラジカルがモノマーに付加すると仮定したモデルを用いた⁵⁾。また、 \bar{M}_n および重合速度に影響が少ないことから、ポリマーへの分子間連鎖移動反応は考慮に入れないこととした。開始剤への連鎖移動反応は開始剤の濃度が低いいため、考慮しないこととした⁶⁾。



ここで、 I :開始剤、 M :モノマー、 S :溶媒、 R^* :開始剤ラジカル、 P^{*s} :2級生長ラジカル、 P^{*t} :3級生長ラジカル、 $P^* (=P^{*s} + P^{*t})$:生長ラジカル、 PP :停止反応で生成したポリマー、添え字 n, m :重合度、 k_{ps} :2級ラジカルモノマー

付加反応速度定数、 k_{pt} : 3級ラジカルのモノマー付加反応速度定数、 k_{bb} : Back Biting反応速度定数を表す。

2.2 重合モデル

2.1項で示したラジカル重合素反応式より、各化学種の速度式は以下の様に表される。

開始剤分解速度

$$\frac{d[I]}{dt} = -k_d[I]$$

2級ラジカル濃度

$$\frac{d[P^{*s}]}{dt} = 2fk_d[I] - 2k_t[P^*]^2 - k_{bb}[P^{*s}] + k_{pt}[P^{*t}][M]$$

3級ラジカル濃度

$$\frac{d[P^{*t}]}{dt} = k_{bb}[P^{*s}] - k_{pt}[P^{*t}][M]$$

生長ラジカル濃度

$$\frac{d[P^*]}{dt} = 2fk_d[I] - 2k_t[P^*]^2$$

モノマーの消費速度

$$\frac{d[M]}{dt} = -[M](k_{ps}[P^{*s}] + k_{pt}[P^{*t}])$$

ポリマー生成速度

$$\frac{d[PP]}{dt} = k_t[P^*]^2 + k_{ts}[P^*][S] + k_{tM}[P^*][M]$$

2.3 数平均分子量の算出

累積の数平均分子量は、下記式より算出した。

$$\bar{M}_n = M_1 \times \int_0^1 \frac{d[M]/dt}{d[PP]/dt}$$

3 実験

3.1 試薬

モノマーは、減圧雰囲気下で蒸留した後、使用した。

<モノマー>

アクリル酸エチル (EA)、メタクリル酸メチル (MMA)

下記、ラジカル開始剤、有機溶剤、ラジカル捕捉剤は精製せ

ずにそのまま使用した。

<ラジカル開始剤>

2,2'-アゾビス (2,4-ジメチル) バレロニトリル (ADV N)

<有機溶剤>

酢酸エチル (EtOAC)、アニソール (anisole)、メチルエチルケトン (MEK)

<ラジカル捕捉剤>

2,2-ジフェニル-1- (2,4,6-トリニトロフェニル) イミノアザニウム (DPPH)

3.2 EAの溶液重合

EAのラジカル溶液重合例を以下に示す。EA (4 g, 40 mmol)、溶剤 (4 g)、ADV N (0.08 g, 0.4 mmol) を18 mmφのコック付き試験管に加え、アルゴンバブリング (100 mL/min, 30 min) にて脱気後、コックを閉め、40°Cに加熱し、重合を開始した。ポリマー重合率 (conv.) は、ガスクロマトグラフィーによる残存モノマー量より算出した。ポリマーの分子量は、GPCにより測定した。GPCは、東ソー社製 HLC-8320GPCを用い、カラムに東ソー社製 TSKGEL-HZ-H を3本使用した。溶離液はTHFを使用し、40°Cで測定を行った。また、標準ポリスチレンを用いて作成した校正曲線を Mark-Houwink 定数⁷⁾ で補正し、ポリアクリル酸エチル (PEA) 換算の分子量を算出した。

3.3 溶媒の連鎖移動定数の測定

溶媒の連鎖移動定数 C_s は、以下に示す方法で算出した。モノマー/開始剤モル比が一定の下、溶媒/モノマーモル比 $[S]/[M]$ を変更し、40°C、アルゴン雰囲気下、EAの重合を数点行った。重合初期 (conv.<10%) にサンプリングしたポリマーの数平均重合度 \bar{P}_n から下記に示す Mayo の式により C_s を算出した⁸⁾。

$$\text{Mayoの式} \quad \frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{1}{\bar{P}_{n0}} + C_s \frac{[S]}{[M]}$$

ここで、 \bar{P}_n : 数平均重合度、 \bar{P}_{n0} : 連鎖移動しない時の数平均重合度 (開始剤由来項のみで決まる重合度) を示す。

3.4 開始剤効率の測定

重合進行に伴う開始剤効率の変化は、以下の方法で測定した。開始剤としてADV N、ラジカル捕捉剤として安定ラジカルであるDPPH、モノマーとしてEAを使用した。また、重合進行時のポリマー濃度を再現するために、PEAを使用した。EA、DPPH、ADV N濃度を一定としてPEA濃度を変えたアニソール溶液をそれぞれ調製した。試料溶液をアルゴンバブリング (8 mL/min, 1 h) により脱気後、試験管のコックを閉

め、40°Cで加熱した。溶液の温度および色が変化した時間を誘導期（DPPHが消費された時間）として測定した。誘導期に発生するADV Nの理論ラジカル量を分解速度定数から算出した。仕込みDPPH量をADV Nの理論ラジカル発生量で除した値から開始剤効率を算出した。各溶液の粘度は、Anton Paar社製Physica MCR301を用いて測定した。ざり速度を変化させて粘度測定を行い（ $10^{-4} \rightarrow 100 \text{ s}^{-1}$ ）、ゼロざり粘度を外挿して粘度を求めた。

<粘度調整用PEAの調製>

粘度調整に使用したPEAは以下のように調製した。開始剤としてADV Nを用いて、40°C、アニソール中、仕込みモノマー濃度50%にて溶液重合を行った後、メタノール中で再沈殿精製した。調製したPEAの \overline{M}_n 及び分子量分布PDI（ $=\overline{M}_w/\overline{M}_n$ ）を下記に示す。

- PEA-50K ($\overline{M}_n=50,000$, PDI=2.25)
- PEA-210K ($\overline{M}_n=210,000$, PDI=2.41)
- PEA-820K ($\overline{M}_n=820,000$, PDI=2.55)

4 結果と考察

4.1 EAのラジカル溶液重合

40°C、酢酸エチル中、初期モノマー濃度50 wt%、開始剤としてADV Nを用いて、モノマー/開始剤比 $[M]/[I]$ を変化させて、EAの重合を3時間行った。得られたポリマーの分子量 \overline{M}_n と連鎖移動反応が起こらないと仮定した場合の計算分子量 \overline{M}_{n0} の比較をTable. 1に示す。ここで示した \overline{M}_{n0} はアゾ系開始剤の一般的値である $f=0.6$ として計算した⁹⁾。 $[M]/[I]$ が大きくなるに従い、得られる分子量 \overline{M}_n は上昇した。しかし、その上昇割合は、 $[M]/[I]^{0.5}$ に比例しておらず、 \overline{M}_{n0} に比べかなり小さい分子量を示した。この結果は、得られるポリマーの分子量が式(1)中の開始剤由来項だけではなく、連鎖移動項の影響を受けていることを示唆している。

この連鎖移動項の影響を調べるため、次に、溶剤を酢酸エチルから変更して実験を行った。MEKおよびアニソール中、初期モノマー濃度50 wt%、開始剤としてADV Nを用いてEAを3時間重合した結果をTable. 2に示す。

Table. 1 モノマー/開始剤濃度比の影響
(M_n は実験値、 M_{n0} は連鎖移動なしの計算値)

$[M]/[I]$	conv.(%)	M_n (10^4 g/mol)	M_{n0} (10^4 g/mol)
1000/1	85	77	405
350/1	91	50	152
100/1	94	21	45

Table. 2 重合溶媒の影響

(M_n は実験値、 M_{n0} は連鎖移動なしの計算値)

solvent	conv.(%)	M_n (10^4 g/mol)	M_{n0} (10^4 g/mol)
EtOAc	94	21	46
anisole	93	42	45
MEK	94	14	46

得られたポリマーの分子量は、MEK<酢酸エチル<アニソールの順であった。特にアニソール中で得られたポリマーの \overline{M}_n は、 \overline{M}_{n0} とほぼ等しい値を示した。この結果は、アニソールを用いた場合に溶媒への連鎖移動反応が非常に起こりやすかったためと考えられる。

4.2 溶媒への連鎖移動定数の測定

各溶媒中、溶媒/モノマーモル比 $[S]/[M]$ を変更し、40°CでEAの重合を行った時の数平均重合度の逆数 $1/\overline{P}_n$ の変化をFig. 2に示す。どの溶媒を用いた場合も、 $[S]/[M]$ 比に比例して $1/\overline{P}_n$ は直線的に増加した。その傾きからMayo式を用いて算出した連鎖移動定数 C_s は、アニソールが最も小さく（ 0.5×10^{-5} ）、酢酸エチル（ 2.1×10^{-5} ）、MEK（ 17.3×10^{-5} ）の順に大きくなった。

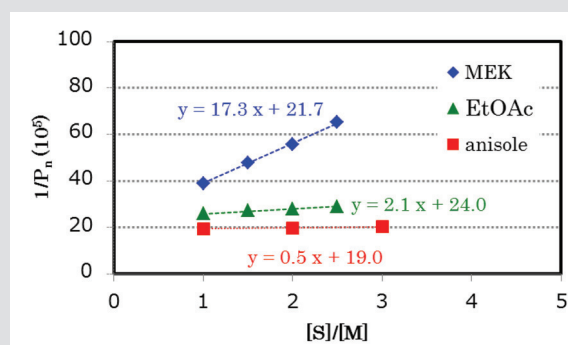


Fig. 2 初期 $[S]_0/[M]_0$ と生成重合度の関係
(プロット：実験値、点線：近似曲線)

4.3 開始剤効率の測定

今回利用したADV Nなどのアゾ系開始剤は、1つの開始剤から2つの1次ラジカル（ラジカル対）を発生する。このラ

ジカル対は、溶媒やモノマーなどに取り囲まれており、開裂直後に互いが非常に近傍に位置するため、再結合や不均化反応を起こして失活しやすい。そのため、お互いに反応しなくなるところまで拡散してから初めてモノマーと反応し、重合を開始することができる。この一種の壁があるかのような現象を、かご効果と呼ぶ。発生した全ラジカル数に対して、モノマーを付加した開始剤ラジカル数の割合を開始剤効率 f といひ、一般的にアゾ系開始剤の開始剤効率は前述したように0.6程度である⁹⁾。また、開始剤効率は、温度、圧力、粘度およびモノマーの種類や濃度に応じて変化することが報告されている^{10,11)}。これは、開始剤効率は、1次ラジカルのかごからの拡散速度とラジカルとモノマーの付加反応速度の相対比で決まると考えられ、種々の条件により、それぞれの速度が変化するためである。一方、重合の進行に伴う開始剤効率の変化に関しては、MMA^{10,11)} やスチレン¹²⁾ については検討されているが、アクリル酸エステルの重合系に適用できる報告例はほとんどない。

そこで、EAの重合進行時における開始剤効率の変化を以下の手法で調べた。まず、擬似的に重合がある程度進行した状態を作るために、分子量既知のPEAを所定の濃度となるよう調製した。このモデル溶液を用いて、ADV Nの40°Cにおける開始剤効率を測定した (Fig. 3)。PEAの不在下では $f=0.78$ であったが、PEAの濃度の増加と共に、開始剤効率は低下した。PEAの分子量が高くなるにつれて、低PEA濃度から開始剤効率の低下がみられた。特に、PEAの分子量が最も高いPEA-820Kでは、PEA濃度が15 wt%で開始剤効率が0.3まで低下した。すなわち、仕込みモノマー濃度50 wt%で重合した場合、重合率30%の時点で既に $f=0.3$ に低下していることを示している。

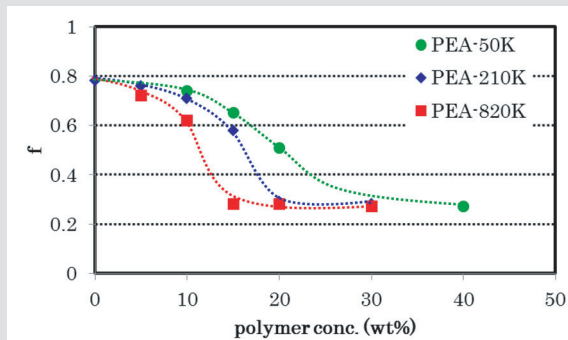


Fig. 3 開始剤効率とポリマー濃度
ADV N、40°C、アニソール中
(プロット：実験値、点線：近似曲線)

以上の結果から、重合率増加に伴う開始剤効率の低下はポリマーの分子量の影響を受けることが明らかとなった。また、生成するポリマーの分子量が数十万以上の高分子量体である

場合、重合のごく初期から、開始剤効率が低下することが推測された。

開始剤効率の低下が分子量か粘度の影響を明らかにするために、溶液のゼロズリ粘度を測定し、開始剤効率に対してプロットした。その結果を Fig. 4 に示す。PEAの分子量による差異は見られず、同じ粘度での開始剤効率はほぼ等しく、粘度の増加とともに開始剤効率は直線的に低下した。この結果は、開始剤効率低下が1次ラジカルの拡散速度に影響することとよく一致しており、ポリマーの分子量増加に伴い系中の粘度が低濃度でより顕著に増加するため、低濃度から開始剤効率が低下したと考えられる。粘度が2.7 Pa·s以上において、開始剤効率が0.3で一定になる理由の詳細は現時点では、不明である。一方、Gilbertらは、MMAのバルク重合時に高重合率でガラス状態になることにより顕著に開始剤効率が低下する ($f < 0.1$) ことを報告しているが¹¹⁾、本実験系は溶液重合であり、高重合率においてもある一定量の一次ラジカルがかごから拡散し、開始剤効率がそこまで低下しないと考えられる。

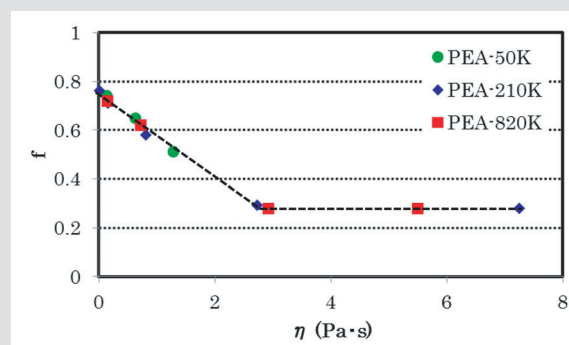


Fig.4 開始剤効率と粘度
ADV N、40°C、アニソール中
(プロット：実験値、点線：近似曲線)

4.4 モノマー濃度依存性

アクリル酸エステルの重合において、初期仕込みモノマー濃度が、重合速度や生成するポリマーの分子量に非常に影響することは、以前より経験的に知られている。この原因については、 $k_t^{1/2}/k_p$ が変化するためであることが報告されている³⁾。近年、マルチパルスPLP法¹³⁾ と呼ばれる k_p を独立して決定する有力な手法が開発され、様々なモノマーの k_p が求められている¹⁴⁾。しかし、アクリル酸エステルについては、GPCピークがブロードになる等の理由から測定が困難であった。Bubackらは、この理由として、Fig. 1 に示した Back Biting反応の影響を指摘している。最近では、20°C以下の低温でBack Biting反応が抑制された条件下、PLP法の測定を行い、アクリル酸ブチル (BA) の2級生長ラジカル末端の正

確な k_p が求められている。一方、実際に工業的に行われる重合の多くは室温以上で行われるため、Back Biting反応が無視できない。この点について、どの程度Back Biting反応が起こり、3級ラジカルが存在するかについてもESR^{15,16)}および高周波数マルチパルスPLP法²⁾を用いて測定が行われている。Back Biting反応によって発生する3級ラジカルは、比較的安定なため低活性で k_{pt} が低いのに対し、高活性の2級ラジカルは高い k_{ps} を示す(BAの20°Cにおける3級ラジカルの付加速度定数 k_{pt} は2級ラジカル k_{ps} の1/1000以下²⁾)。3級ラジカルはモノマー付加によって2級ラジカルとなるため、その割合はモノマー濃度によって変わり、結果的に k_{ps} と k_{pt} を含んだ見かけの k_p も変化することが知られている。Back Biting反応は上述した理由から重合だけでなく、ポリマー構造に関しても重要であり、近年精力的に検討が行われている。Asuらは3級ラジカルにモノマーが付加して生成する4級炭素の量を¹³C NMRから定量しており、無視できない割合で分岐構造が形成することを明らかにしている¹⁷⁾。実際にBubackらが報告しているBAのパラメータを用いて40°Cにおける3級ラジカル濃度の割合を計算すると、モノマー濃度が4.8、2.4 mol/Lの時の2級ラジカルの割合は、それぞれ30.8%、18.2%になる。つまり、モノマー濃度の低下に伴い、2級ラジカル濃度が低下し、重合速度も低下することになる。この点に着目し、EAの反応速度とモノマー濃度の関係について、実際に重合を行って調べた。開始剤濃度一定下、EA濃度を変化させて重合を行い、重合初期(重合率20%以下)のサンプリングからみかけの $k_t^{1/2}/k_p$ (重合速度の逆数を示す)を算出した。その結果をFig. 5に示す。比較としてMMAでの実験結果も併せて示す。既報のBAの結果と同様に、EAにおいてもモノマー濃度が高くなるにつれて $k_t^{1/2}/k_p$ の値は減少した。一方、MMAではモノマー濃度依存性を示さなかった。この結果は、EA、BAなどのアクリル酸エステルのラジカル溶液重合では、Fig. 1で示されるBack Biting反応により重合速度がモノマー濃度に大きく依存することを示している。

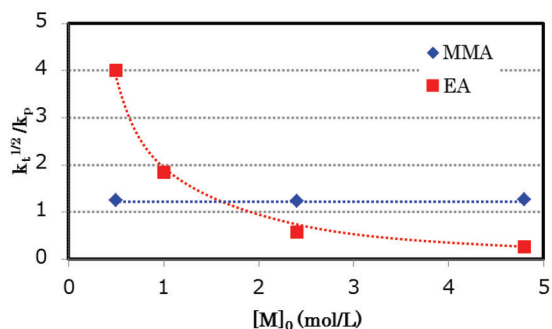


Fig. 5 みかけの $k_t^{1/2}/k_p$ とモノマー濃度
ADV、40°C、アニソール中
(プロット：実験値、点線：近似曲線)

これは既報同様、 k_t 一定と考えた場合、モノマー濃度の減少に伴い3級ラジカル濃度が増加し、結果的に見かけの k_p が低下したと考えられる。そのため、アクリル酸エステルの重合モデルを考える際、Back Biting反応を考慮する必要があることが明らかになった。

4.5 計算分子量と実験分子量の比較

EAの重合について、2.2項及び2.3項で示したモデルを用いて、重合速度および分子量の数値計算を行った。Table. 3で示す各種パラメータを用いて、数値解析ソフトEquatranを使用し、40°C、初期モノマー濃度50 wt%、 $[M]_0/[I]_0=100/1$ の条件下にて計算を行った。計算を行う際、開始剤効率 α は、Fig. 1中のPEA-820Kの結果からフィッティングにより求めた重合率 α と f との関係式(2)を利用した。また、重合率が40%以上では $f=0.3$ で一定とした。アニソール中および酢酸エチル中での結果をFig. 6、Fig. 7にそれぞれ示す。どちらもプロットが実験結果、点線が計算結果を、赤が重合率、青が累積の数平均分子量を表す。重合速度、分子量共に、溶媒の種類に関わらず計算結果は実験結果とは非常に一致した。この結果は、今回の重合モデルがおおよそ正しいことを示しており、重合処方から分子量、重合速度を予想できることが分かった。

Table. 3 数値計算に用いたパラメータ

	constant	ref
k_{ps}	1.4E+06	17
k_{pt}	1.0E+03	
k_{bb}	2.8E+04	/min
k_t	2.8E+09	L/mol/min
k_d	2.0E-04	/min
C_s anisole	4.8E-06	This work
C_s EtOAc	2.1E-05	
C_s MEK	1.7E-04	
C_M	2.0E-05	19

$$\begin{aligned}
 &0\% \leq \alpha < 40\% \\
 &f = 0.14\alpha^3 - 17.6\alpha^2 + 7.5\alpha - 10.0 \\
 &\alpha \geq 40\% \\
 &f = 0.3
 \end{aligned} \tag{2}$$

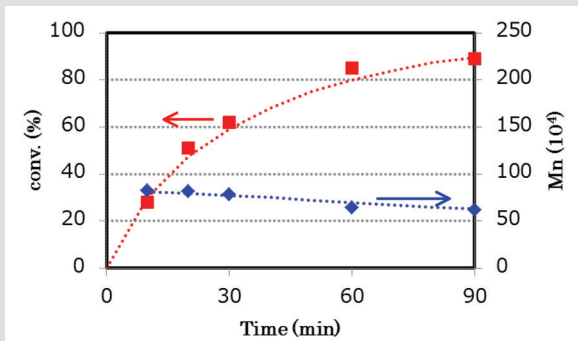


Fig. 6 実験値と計算値の比較

ADV_N、40°C、アニソール中、EA 50 wt%

$[M]_0/[I]_0=100/1$

(プロット：実験値、点線：計算値)

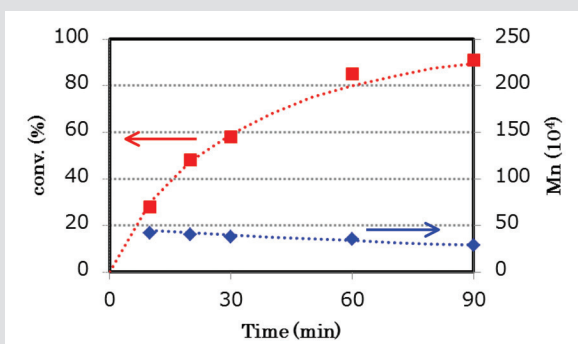


Fig. 7 実験値と計算値の比較

ADV_N、40°C、酢酸エテル中、EA 50 wt%

$[M]_0/[I]_0=100/1$

(プロット：実験値、点線：計算値)

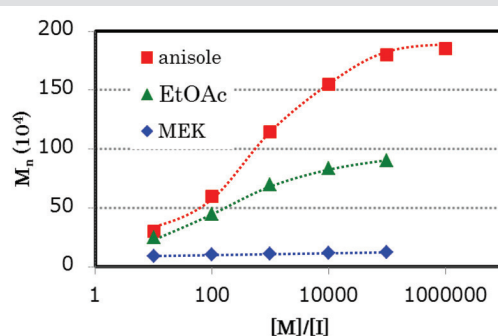


Fig. 8 実験値と計算値の比較 (conv.90%時の値)

ADV_N、40°C、EA 50 wt%

(プロット：実験値、点線：近似曲線)

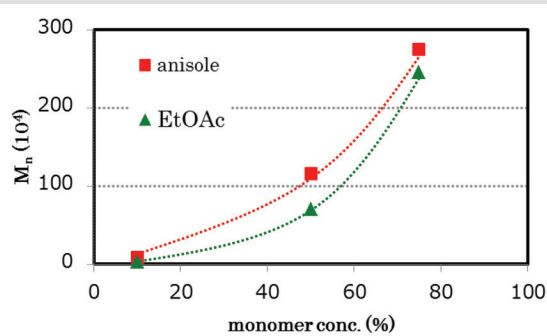


Fig. 9 実験値と計算値の比較 (conv.90%時の値)

ADV_N、40°C、EA 50 wt%

(プロット：実験値、点線：近似曲線)

次に、今回作成した数値計算プログラムを使用して、モノマー/開始剤比 $[M]/[I]$ の影響について調べた。各溶媒中、40°C、初期モノマー濃度50 wt%で仕込み $[M]_0/[I]_0$ を変化させた時の計算分子量をFig. 8に示す。なお、横軸は仕込み $[M]_0/[I]_0$ 比を示しており、縦軸は重合率90%に達した時点の累積の数平均分子量を示している。本計算では、それぞれの重合時間は大きく異なることを留意する必要がある。連鎖移動定数の高いMEKの場合、 $[M]_0/[I]_0$ 比に関わらず分子量は $\bar{M}_n=120,000$ で、ほぼ一定となることが分かる。一方、アニソールでは、計算上 $\bar{M}_n=1,800,000$ 程度の高分子量体を得ることができる。この違いについては、以下のように考えられる。MEKを溶媒として使用した場合、ほぼすべてのポリマーの停止は溶媒への連鎖移動となり、 $[M]/[I]$ 比の生成ポリマーの分子量への影響は小さい。アニソールの場合は、溶媒への連鎖移動が起こりにくく、分子量100万程度までは、生長ラジカル同士の再結合停止反応の割合が多いため、 $[M]/[I]$ 比に依存して開始剤比の減少に伴い分子量が増加する。以上の結果から、アクリル酸エステルの重合において、

特に高分子量体を設計する場合は、連鎖移動定数が低い溶媒を選定することが重要であることが明らかになった。

次に、モノマー濃度が生成ポリマーの分子量に与える影響について検討した。各溶媒中、40°C、 $[M]_0/[I]_0=1000/1$ でモノマー濃度を变化させた時の計算分子量をFig. 9に示す。なお、横軸は仕込みモノマー濃度を示しており、縦軸は重合率90%に達した時点の累積の数平均分子量を示している。Fig. 9の結果から、生成分子量に対して仕込みモノマー濃度の影響は非常に大きいことが分かる。そのため、アクリル酸エステルの重合では、重合系の除熱や攪拌の許す範囲でモノマー濃度を高めることが高分子量体合成に非常に有効な手法であると考えられる。

以上の結果から、高分子量アクリル酸エステルを得るためには、溶媒への連鎖移動、仕込みモノマー濃度を考慮することが非常に重要であることが明らかになった。

5 まとめ

本研究では、高分子量アクリル酸エステル溶液ラジカル重合に関して、以下のことを見出した。

- ① 今回測定した溶媒への連鎖移動定数は、アニソール=0.5×10⁻⁵、酢酸エチル=2.1×10⁻⁵、MEK=17.3×10⁻⁵であり、アニソールが高分子量体合成に適した溶媒であった。
- ② 粘度の増加とともに開始剤効率は低下し、粘度が2.7 Pa・s以上では0.3で一定となった。
- ③ EAでは、 $k_t^{1/2}/k_p$ はモノマー濃度の増加とともに減少した(MMAでは一定)。これは、Back Biting反応に起因すると考えられる。
- ④ 今回測定した①～③から計算した重合速度と分子量は実験値と非常によく一致を示した。また、高分子量ポリマー合成は、連鎖移動定数の低い溶媒の選定及び仕込みモノマー濃度を高めることが重要であることが明らかになった。

また、以下の2点を考慮した重合モデルの構築が今後の課題と考えている。

- ① 高温重合下でのβ-切断
- ② バルク重合におけるゲル効果

引用文献

- 1) 大津 隆行, “改訂 高分子合成の化学”, 化学同人 (1979) p.54.
- 2) A. N. Nikitin, R. A. Hutchinson, M. Buback, P. Hesse, *Macromolecules*, **40**, 8631 (2007).
- 3) T. F. McKenna, A. Villanueva, A. M. Santos, *J. Polym. Sci. : Part A. Polym. Chem.*, **37**, 571 (1999).
- 4) C. Plessis, G. Arzamendi, J. R. Leiza, H. A. S. Schoonbrood, D. Charmot, J. M. Asua, *Macromolecules*, **33**, 4 (2000).
- 5) T. Junkers, C. B-Kowollik, *J. Polym. Sci. : Part A. Polym. Chem.*, **48**, 7585 (2008).
- 6) D. Solomon, *The Chemistry of Radical Polymerization* (2006) p.262.
- 7) T. Gruendling, T. Junkers, M. Guilhaus, C. Barner-Kowollik, *Macromolecular Chemistry and Physics*, **211**, 520 (2010).
- 8) 蒲池 幹治監修, “改訂版 ラジカル重合ハンドブック”, NTS (2010) p.47.
- 9) 蒲池 幹治監修, “改訂版 ラジカル重合ハンドブック”, NTS (2010) p.27.
- 10) D. S. Achilias, C. Kiparissides, *Macromolecules*, **25**, 3739 (1992).
- 11) G. T. Russell, D. H. Napper, R. G. Gilbert, *Macromolecules*, **21**, 2141 (1988).
- 12) G. Moad, E. Rizzardo, D. H. Solomon, S. R. Johns, R. I. Willing, *Makromol. chem. rapid. commun.*, **5**, 793 (1984).
- 13) O. F. Olaj, I. Bitai, F. Hinkelmann, *Makromol. Chem.*, **188**, 1689 (1987).
- 14) 蒲池 幹治監修, “改訂版 ラジカル重合ハンドブック”, NTS (2010) p.35.
- 15) R. X. E. Willemsse, A. M. van Herk, E. Panchenko, T. Junkers, M. Buback, *Macromolecules*, **38**, 5098 (2005).
- 16) J. Barth, M. Buback, P. Hesse, T. Sergeeva, *Macromolecules*, **43**, 4023 (2010).
- 17) C. Plessis, G. Arzamendi, J. M. Alberdi, A. M. van Herk, J. R. Leizaola, J. M. Asua, *Makromol. chem. rapid. commun.*, **24**, 173 (2003).
- 18) wako社 カタログ値より推算
- 19) M. Raetzsch, I. Zschach, *Plaste Kaut.*, **21**, 345 (1974).