

付加開裂型連鎖移動反応を利用した乳化重合の研究

Study of Emulsion Polymerization Based on Addition-fragmentation Chain Transfer Reaction



技術研究所
第1部
小川哲夫
Tetsuo
Ogawa

Summary

Emulsion polymerization was carried out in the presence of a polymer obtained by radical polymerization with α -methylstyrene dimmer (hereinafter called MSD) as a chain transfer agent. MSD is known to perform as a chain transfer agent according to an addition-fragmentation mechanism in radical polymerization. Vinyl bonds derived from MSD were confirmed to be existing at the chain end in the resulting polymer expectedly.

The molecular weight of the polymer increased linearly with an increase of monomer conversion in the emulsion polymerization. This proves that the polymerization proceeded according to a “living polymerization” process. All these reveal that the polymer obtained with MSD behaved as a macromonomer retaining a nature of MSD, i.e. a nature of an addition-fragmentation chain transfer agent. Based on these findings, we have developed a new emulsion polymerization system.

In this polymerization system, the molecular weight can be controlled by changing a ratio of the macromonomer to feed monomers and the monomer sequence in the polymer can also be controlled by altering an order of the feed monomers.

要 旨

連鎖移動剤として α -メチルスチレンダイマー(以降MSDと記す)を用いたラジカル重合により合成されたポリマーの存在下に乳化重合を行なった。MSDを用いた連鎖移動反応の機構は付加開裂型であり、生成したポリマーは末端にMSDに由来する不飽和基を有していることが知られており、このポリマーにおいても末端に二重結合の存在が確認された。

本乳化重合において生成ポリマーの分子量は重合率上昇に伴って増大した。これは「リビング重合」に特徴的な挙動である。このことから、MSDを用いて得られたポリマーは乳化重合において、付加開裂型の連鎖移動反応性を有したマクロモノマーとして機能したことがわかった。

我々はこうした知見にもとづき、新しいタイプの乳化重合法を見出した。この新しい乳化重合ではマクロモノマーと仕込みモノマーの量比を変動させることで分子量を制御でき、また、仕込みモノマーの順番を変化させることである程度モノマーの配列を制御することが可能である。

1. はじめに

近年、塗料に含まれる有機溶剤の削減が強く望まれており、水性塗料の重要性が増加している。水性塗料に使用されるアクリルポリマーの代表的な合成方法として乳化重合を挙げることができる。乳化重合の特徴は10万以上の高分子量ポリマーが取り扱いやすいエマルションという状態で容易に得られることであり、その特徴ゆえに多くの塗料用途に展開されている。今回、われわれは乳化重合の新たな可能性を求めて、ポリマーの構造制御が可能な乳化重合法の開発を行った。

ラジカル重合において付加開裂型連鎖移動反応を利用したポリマーの構造制御法が報じられている^{1),2)}。図1にこ

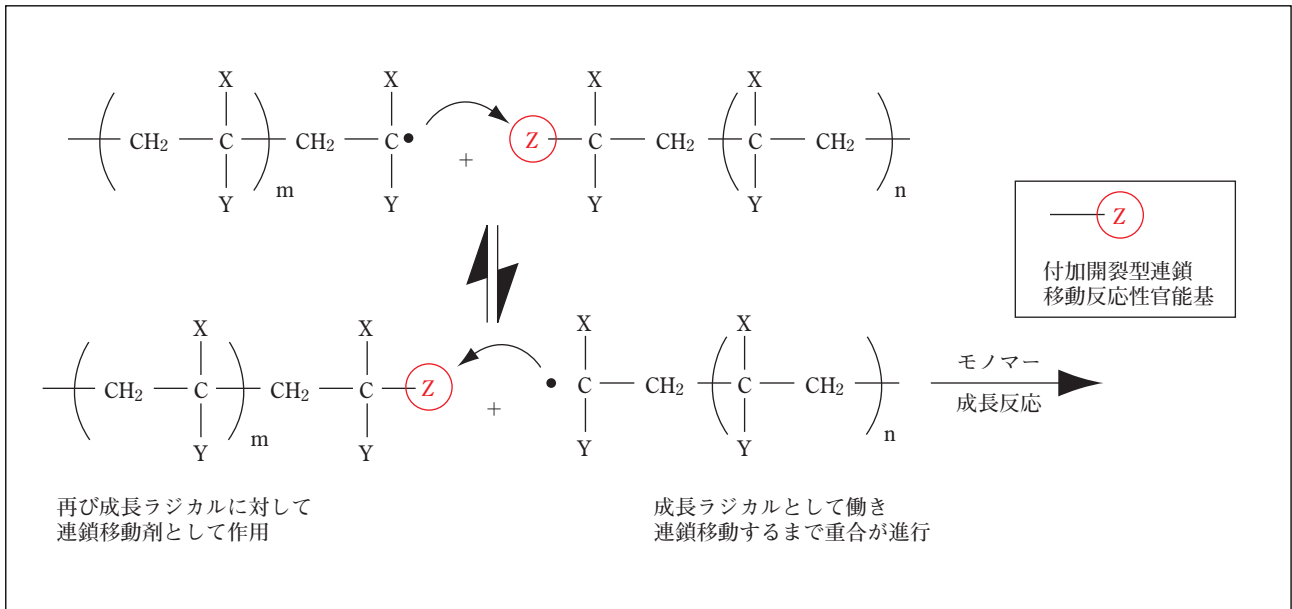


図1 付加開裂型連鎖移動反応の機構

の連鎖移動反応の機構を示した。成長ラジカルが、ポリマー末端に存在する付加開裂型連鎖移動反応の活性点Zに連鎖移動した場合、成長ラジカルは活性点Zを持つポリマーになり、活性点Zを末端に持っていたポリマー鎖は成長ラジカルとなる。すなわち、2つのポリマーが活性点Zとラジカルを交換したかたちになる。したがって、活性点Zを末端に有するポリマーは付加開裂型連鎖移動反応により成長ラジカルとして重合して分子量を増大することができ、次に連鎖移動して再び末端に活性点Zを持つことになる。通常のラジカル重合では停止反応や連鎖移動反応で生成したポリマーは再び成長ラジカルに戻ることはなく、それ以上重合できないので、この点が大きく異なる点である。

一方、ラジカル重合において連鎖移動剤として一般に利

用されている α -メチルスチレンダイマーはその連鎖移動反応が付加開裂型の機構で作用することが報告されている³⁾。その機構を図2に示す。 α -メチルスチレンダイマーを連鎖移動剤として用いて合成したポリマーは、末端に α -メチルスチレンダイマーに由来する不飽和基を有していることが証明されている。我々は、このポリマー鎖末端の不飽和基が α -メチルスチレンダイマーと同様の付加開裂型の連鎖移動反応性をそのまま保持しているならば、このポリマーをマクロモノマーとして用いることにより、先の図1で示したような重合機構が利用でき、ポリマーの構造制御が可能になると考えた。そこで、親水性溶媒中で α -メチルスチレンダイマーを連鎖移動剤として用いて合成したポリマーの存在下に乳化重合を行い、その挙動について調べたので報告する。

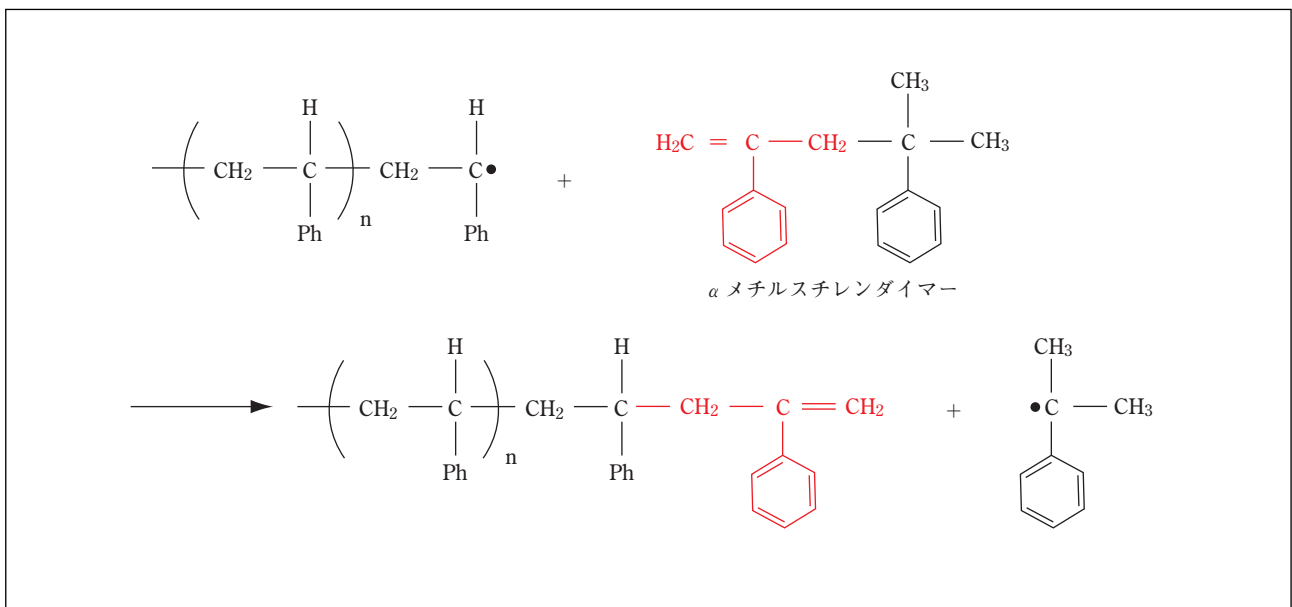


図2 α -メチルスチレンダイマーの作用機構

表1 溶液重合によるマクロモノマーの合成

	組成 (重量比)			重合率 (%)	計算分子量	数平均分子量	MSDの反応率 (%)		
							末端	消失	未反応
第1段階 (ポリマーA)	MMA 13.1	HEMA 72.5	MAA 14.4	96.2	1500	1350	71.7	11.9	16.4
第2段階 (ポリマーB)	MMA 30.7	HEMA 19.3	nBMA 50.0	99.2	3700	2740	78.5	16.1	5.4

- ・ α -メチルスチレンダイマーの使用量：第1ステップのモノマーの25重量%
- ・ 重合溶媒：ブチルセロソルブ
- ・ 第1段階と第2段階のモノマーの比率：34.8/65.2 (重量比)
- ・ 重合率： $^1\text{H NMR}$ による不飽和基の定量から求めた。
- ・ 第2段階の重合率は第1段階のモノマーも含めた値
- ・ 計算分子量：ポリマー収量を末端の不飽和基数で割った値
- ・ 数平均分子量：GPC測定による
- ・ MSDの反応率： α -メチルスチレンダイマーの反応率は $^1\text{H NMR}$ により求めた

2. 実験

2.1 原料

α -メチルスチレンダイマーは日本油脂社製 (商品名：ノフマーMSD) を用いた。モノマーやラジカル重合開始剤等の原料は市販のものをそのまま使用した。なお、使用したモノマーは以下の略称を用いた。

2-ヒドロキシエチルメタクリレート：HEMA

メタクリル酸：MAA

n-ブチルメタクリレート：nBMA

メチルメタクリレート：MMA

シクロヘキシルメタクリレート：CHMA

2.2 溶液重合 (マクロモノマーの合成)

α -メチルスチレンダイマーを連鎖移動剤として用い、ブチルセロソルブを溶媒とする溶液重合を行った。モノマーは異なる組成のものを2段階でフィードした。第1段階のメタクリル酸を含むモノマーフィードで得たポリマーをポリマーA、第2段階のフィードで得たポリマーをポリマーBとする。このポリマーBをマクロモノマーとしてエマルジョン重合に用いた。モノマーの組成と重合結果を表1に示した。

2.3 乳化重合

2.3.1 nBMAおよびMMAの乳化重合

ポリマーBの溶液を固形分87.2%に濃縮し、ジメチルアミノエタノールによりポリマー中のカルボン酸を等モルで中和後、水に分散させた。ここにノニオン乳化剤 (ニューコールー

506:日本乳化剤社製)を2重量%用いて水に分散したnBMAを、水溶性のアゾ系ラジカル重合開始剤 (VA-086:和光純薬工業社製)とともにフィードして90°Cで乳化重合を行った (ポリマーB/nBMA=40/100 (重量比))。最終的に得られたエマルジョンは粒子径が約90nm (COULTER N4型 サブミクロン粒子分析装置により測定)であった。固形分は乾燥重量から30%、重合率は仕込みモノマー量から計算すると100%であった。

MMAの乳化重合もnBMAと同様の操作で行った。

2.3.2 nBMAとCHMAの乳化重合によるブロック共重合

ポリマーBとnBMAの重量比を変更した以外は2.3.1と同じ操作で、まずnBMAの乳化重合を行った (ポリマーB/nBMA=40/50 (重量比))。続いてCHMAをnBMAの場合と同じように水に分散した状態でフィードして乳化重合によるブロック共重合を行なった (ポリマーB/nBMA/CHMA=40/50/50 (重量比))。

2.4 測定

GPCとNMRを測定した。

ポリマーAとBは重合後に得られた溶液をそのまま用いて、乳化重合で得られたポリマーは、1%の塩酸水溶液に沈殿させ、水で洗浄したものを減圧乾燥してから測定した。NMR測定においてポリマーBの溶液は重ジメチルスルホキシド、他は重クロロホルム中で測定した。

プロトンNMRの測定により、重合率と α -メチルスチレンダイマーの反応率を求めた。図3にポリマーB溶液の重合前

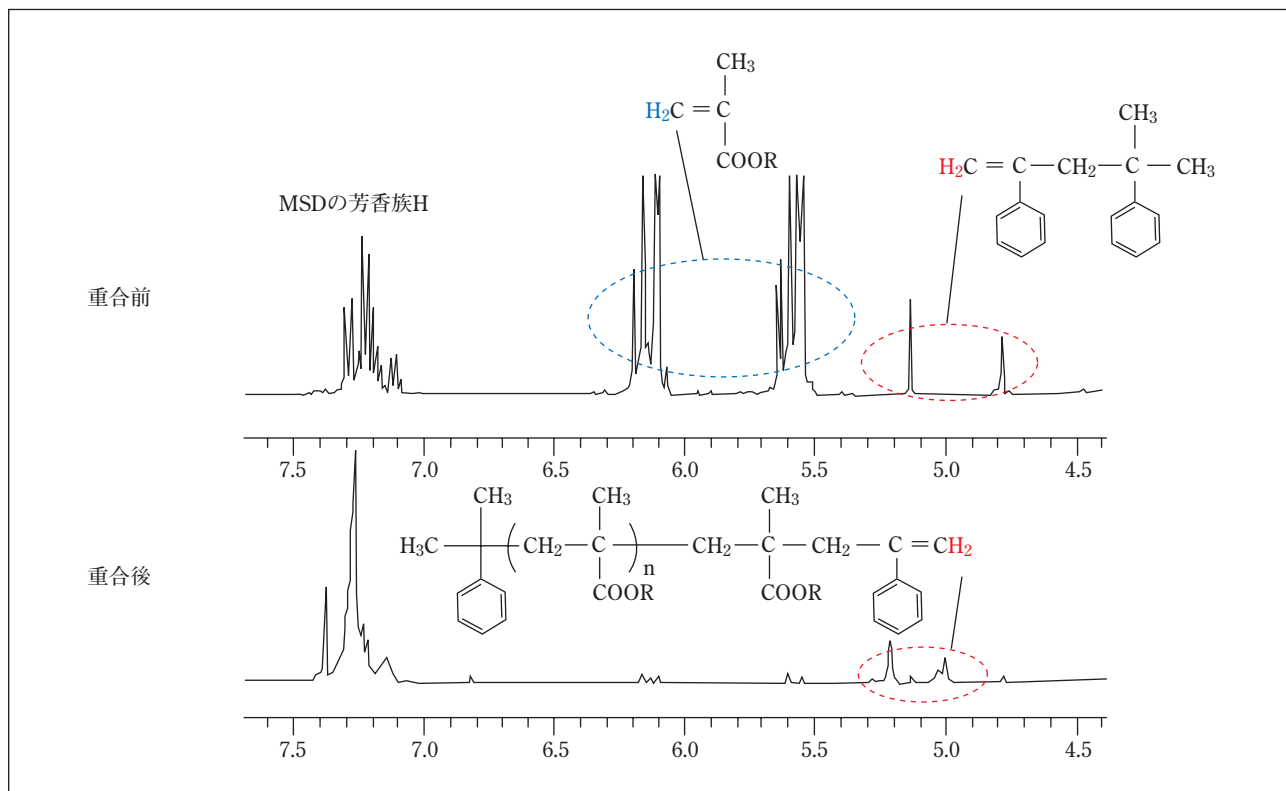


図3 ポリマーB溶液のNMRスペクトル

後のプロトンNMRを示す。 α -メチルスチレンダイマーに由来する芳香族プロトン(7.1~7.4ppm)が重合反応により量的に変化しないと仮定し、これを定量の基準とした。モノマーの重合率は不飽和基に帰属される5.6ppmと6.1ppm付近のピークの減少率から求めた。また、 α -メチルスチレンダイマーの不飽和基は4.8ppmと5.1ppmであるが、重合後に新たに現われた5.0ppmと5.2ppmのピークをポリマー鎖末端の α -メチルスチレンダイマー由来の不飽和基として帰属し、これらの不飽和基を定量化して、 α -メチルスチレンダイマーの反応率を求めた⁴⁾。

3. 結果・考察

3.1 マクロモノマーの合成

ポリマーAおよびポリマーBの合成における α -メチルスチレンダイマーの反応率、モノマー重合率とポリマーの分子量を表1に示した。ポリマーAの合成では未反応の α -メチルスチレンダイマーが16%残っている。このポリマーAの生成後に、表1の第2段階のモノマーを続けてフィードして重合を行ない、ポリマーBを得た。この段階で未反応の α -メチルスチレンダイマーは減少し、79%がポリマー鎖末端不飽和基に変化していた。

計算分子量はポリマーの収量をプロトンNMRにより定量したポリマー鎖末端の不飽和基数で割った値であるが、この値とGPCの数平均分子量の値がほぼ近いことから、末端

に不飽和基を持ったポリマーが効率よく生成していることがわかった。このポリマーBをマクロモノマーとして次に述べる乳化重合に用いた。なお、 α -メチルスチレンダイマーの不飽和基の消失は付加解裂以外の連鎖移動反応か、またはモノマーとの共重合によるものと推定される。

3.2 nBMAおよびMMAの乳化重合

ポリマーA、ポリマーBおよび乳化重合で得たポリマーのGPCを図4に示す。分子量は反応ステップの順に分子量分布がほぼ一定に保たれたまま、高分子量側に移行している。また、乳化重合で得られたポリマーのGPCにはポリマーBのピークがほとんど見られない。このように本重合系においては重合の進行に伴い分子量が増大するというリビング重合系に特有の挙動が観測された。

エマルション重合で得られたポリマーをプロトンNMRで測定するとポリマーBと同様に α -メチルスチレンダイマー由来のポリマー鎖末端の不飽和基に帰属されるピークが5.0および5.2ppmに見られた。これを定量するとエマルション重合で生成したポリマーに含まれる α -メチルスチレンダイマーの約79%に相当する不飽和基が末端に保持されており、乳化重合の間にはほとんど消失していないことがわかった。

図5に重合率とGPC測定による数平均分子量の関係を示した。図の中で、破線はポリマー収量をNMRにより定量した末端不飽和基数で割って求めた計算分子量である。重合率に比例して数平均分子量が増大しているのみなら

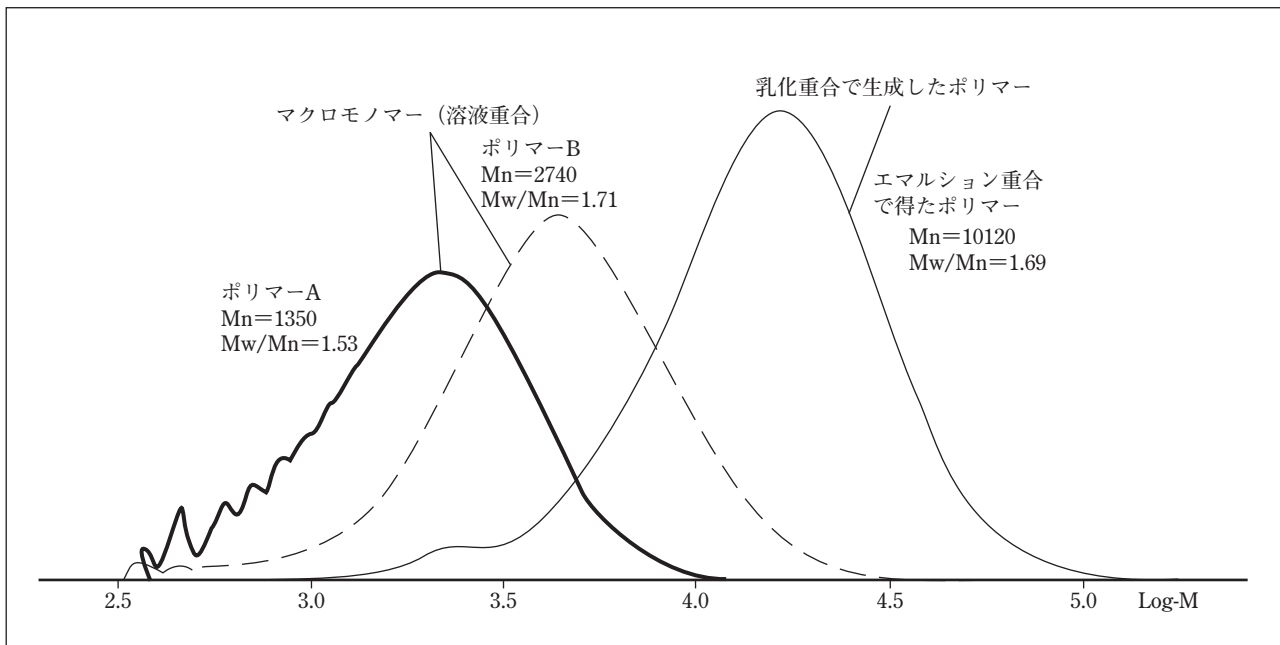


図4 GPCプロフィール

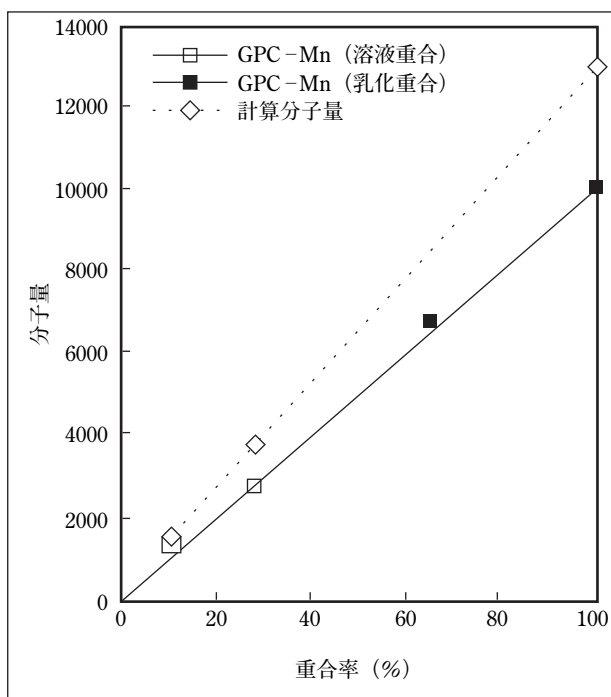


図5 重合率と分子量の関係

重合率は溶液重合および乳化重合で用いたモノマーの総量に対して計算した。

ず、数平均分子量は末端不飽和基から求めた計算分子量とほぼ近い値になっている。

これらの観測結果は、ポリマー鎖末端の α -メチルスチレンダイマーに由来する不飽和基が乳化重合において付加開裂型の連鎖移動反応基として作用した結果、重合の進行に伴い、分子量が増大したことを示している。

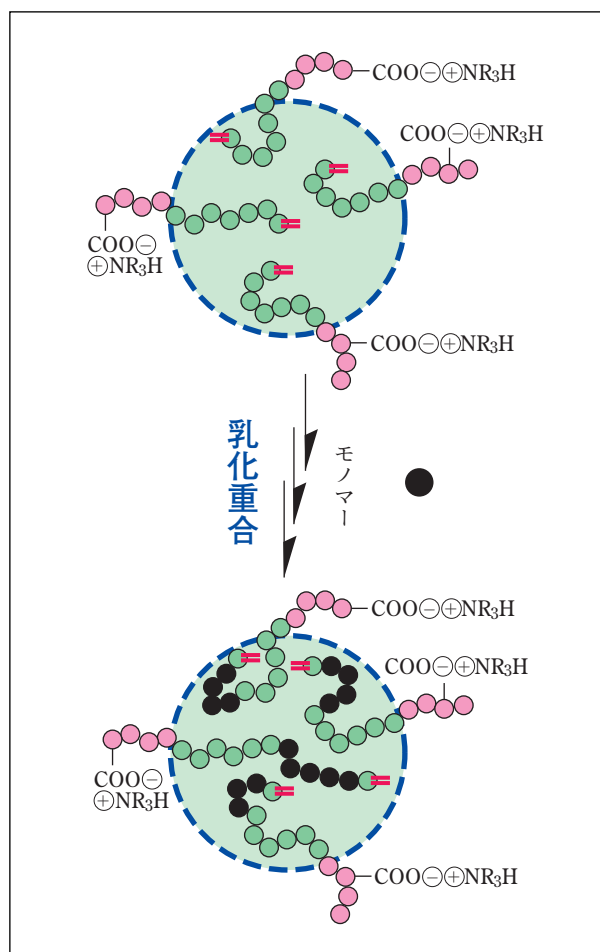


図6 乳化重合のイメージ

本重合系のイメージを図6に示した。本重合系のリビング性を考慮すると、ポリマーBは異なる組成のモノマーを2段階に分けてフィードして合成したので、図のようにカルボン酸を

有する親水性のセグメント(赤色)と、末端に α -メチルスチレンダイマーが付加解裂型の連鎖移動剤として作用した結果生じた不飽和基を有する疎水性のセグメント(緑色)からなるブロック共重合体であると思われる。したがって、水中における分散状態は疎水セグメントが核になっていると考えられる。このような状態のポリマーBの存在下にnBMAの乳化重合を行った場合、重合はポリマーBが形成している疎水場で進行し、付加解裂型の連鎖移動反応が効率よく進行したと推定される。

GPCの数平均分子量が末端不飽和基数から計算される分子量よりもやや小さくなるのは通常の停止反応が起こることや上記の付加開裂以外の連鎖移動反応で生成したポリマー鎖の寄与のためと考えられる。乳化重合で得られたポリマーのGPC(図4)で低分子量域の小さいピークはこのようなポリマー鎖に相当すると思われる。

MMAの乳化重合で生成したポリマーのGPCを図7に示す。nBMAの重合の場合と同じ程度の分子量のポリマーが生成していることがわかる。

3.3 nBMAとCHMAの乳化重合によるブロック共重合

本重合系はリビング重合的な特性を備えていることがわかったので、ブロック共重合を試みた。生成ポリマーのGPCを図8に示す。モノマーの種類を途中で変更した場合でも、反応工程の進行に伴い、分子量分布は高分子量側にシフトしている。このことから、nBMA-CHMAのブロック共重合が乳化重合において進行したことが確認できた。

4. まとめ

α -メチルスチレンダイマーを用いて合成した末端に不飽和基を有するポリマーの存在下に乳化重合を行うと、重合は付加開裂型の連鎖移動反応を伴いながら進行するためにリビング重合的な特徴を有することを確認した。その特性を利用して、順次モノマーの種類を変えてフィードすることにより、ブロック共重合体を得ることができた。また、表2にまとめたようにマクロモノマーとモノマーの量比により分子量が容易に制御できた。

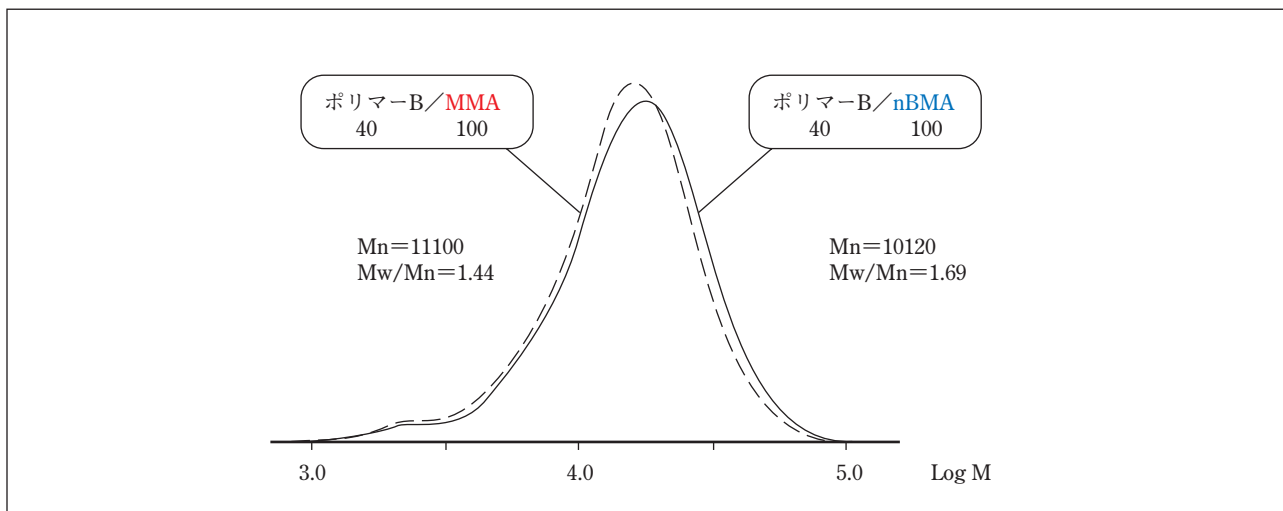


図7 MMAの乳化重合

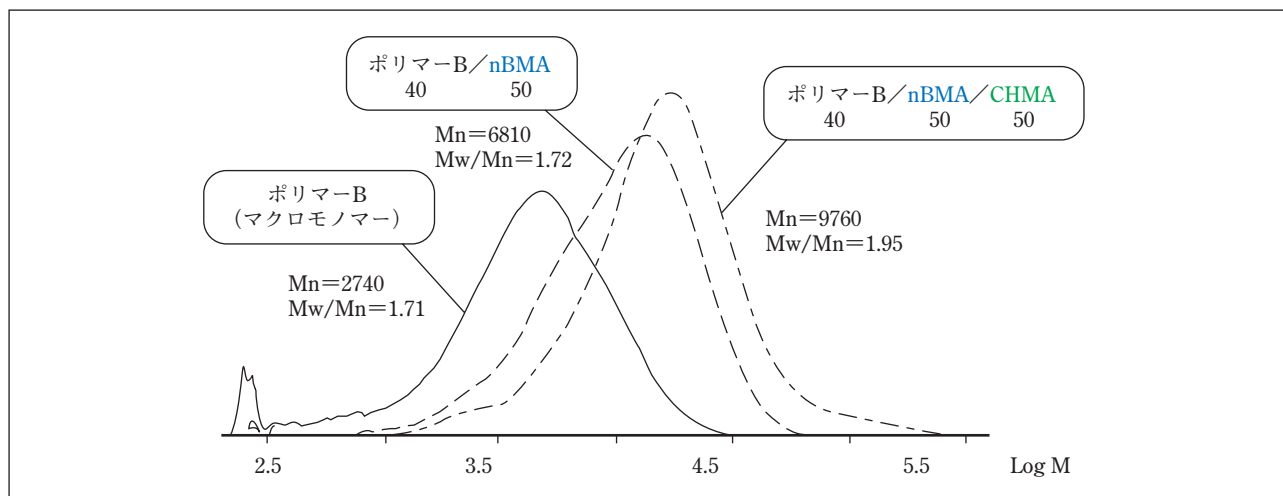


図8 ブロック共重合におけるGPCプロフィール

表2 乳化重合で得られたポリマーの分子量

モノマー (重量部)	Mn	Mw	Mw/Mn
nBMA 50	6810	11700	1.72
nBMA 100	10120	17100	1.69
MMA 100	11100	16300	1.44
nBMA-CHMA 50 50	9760	19000	1.95

マクロモノマーを40重量部使用

こうした手法により合成したエマルションはいくつかの有
望な特徴が得られており、エマルションの可能性をさらに高
めるものと期待されている。

引用文献

- 1) J. Krstina, G. Moad, E. Rizzardo, and C. L. Winzor,
Macromolecules, **28**, p.5381 (1995)
- 2) D. G. Hawthorne, G. Moad, E. Rizzardo, and S. H.
Thang, Macromolecules, **32**, p.5457 (1999)
- 3) Y. Watanabe, H. Ishigaki, H. Okada, and S. Suyama,
Chemistry Letters, p.1089 (1993)
- 4) E. Rizzardo, J. G. F. Meijs and S. H. Thang,
Macromol. Symp. **98**, p.101 (1995)