<総 説>

(受理：平成 28 年 8 月 26 日)

リビングラジカル重合を用いた粘着剤の開発と産業化

Development and Industrialization of Pressure Sensitive Adhesive Using a Living Radical Polymerization

河 野 和 浩*

Kazuhiro KAWANO

1. はじめに

ラジカル重合反応は、多くのビニルモノマーを穏和な条件下で重合できる汎用性を持っているため、工業的に広く用いられていることは周知のとおりである。しかしながら従来のラジカル重合では成長末端の制御がなされていないため、生成するポリマーの分子量分布や構造を制御することは困難である。これに対し、リビングラジカル重合 (LRP) は本来ラジカル重合が有している多くの極性官能基と共存できる汎用性と、モノマーや溶媒の純度などにあまり影響されない簡便性とをもちつつ、成長末端の制御を行うことが可能な重合方法である。このことから生成するポリマーの分子量とその分布を制御して合成することができる。また“生きた”重合末端を利用することで、ブロック共重合体の合成や、重合末端の選択的な変換反応を行うことができる。さらにはグラフト、櫛形、多分岐重合体などの様々なモルフォロジーを持つマクロ分子を制御して合成することも可能であることから、ナノテクノロジーを支える機能性高分子材料合成の基盤技術となることが期待されている。

2. リビングラジカル重合とは¹⁾

従来のラジカル重合 (フリーラジカル重合: FRP) は三つの素反応、開始反応、成長反応、および停止反応から成り立っている。一旦、開始ラジカルが、熱、光、酸化・還元などの様々な刺激により生成すると、それがモノマー

に次々と反応し成長反応が起こる。これにより生じた重合末端ラジカルは再結合反応や不均化反応による停止反応を受けて、デッドポリマーとなる。この条件下では開始ラジカルの生成は非可逆的に進行すると共に、停止反応速度は一般に拡散律速に近い速度で起こる。したがって、発生したひとつひとつのラジカル種は通常 1 秒秒らずの間に停止反応を受ける。

一方、リビングラジカル重合 (LRP) では図 1 に示すように、活性な重合末端ラジカルの生成に対して適切な官能基を持つドーマント種 (ラジカル反応において休眠種とも呼ばれる安定な化学種) と呼ばれる前駆体 P-X から、ラジカルが可逆的に生成する方法が用いられる。P-X が活性化されることで生成した P ラジカルが、モノマーと反応して鎖長を伸ばした後、不活性化されて鎖長が伸びたドーマント種が生成する機構である、

具体的なドーマント種の活性化方法としては、熱、光、触媒などの外部刺激による結合-解離機構、酸化還元などを利用した原子移動機構、連鎖移動剤を用いた交換連鎖機構が存在し、それぞれの重合方法の特徴が現れる。

河 野 和 浩

最終学歴：

平成 5 年 信州大学 繊維学部卒業 (学士)

職歴・研究歴：

平成 5 年 大塚化学に入社、徳島研究所に配属 反応型紫外線吸収剤の開発に従事
平成 17 年より現テーマの開発に従事

専門分野：高分子

趣味：サッカー観戦

* 大塚化学 (株) 化学品開発部

東京都千代田区神田司町 2-2 〒101-0048

Otsuka Chemical Co., Ltd. Market & Research Department
2-2 Kanda Tsukasa-machi, Chiyoda-ku, Tokyo 101-0048,
Japan

【リビングラジカル重合の一般機構】

1) 解離-結合機構 (dissociation-combination)

2) 原子移動機構 (atomtransfer)

3) 交換連鎖機構 (degenerative chain transfer)

図1 リビングラジカル重合の一般的反応機構

一般的にリビングラジカル重合か否かの判定基準として、下記の特徴が挙げられる。

- 1) 数平均分子量 (M_n) が重合率に比例して増加する。
- 2) 生成する重合体の分子量がモノマーと開始剤との仕込み比により制御できる。
- 3) 生成する重合体の分子量分布 (M_w/M_n) が狭い。
- 4) 重合体の活性末端を利用し、ブロックポリマーや末端官能基化されたポリマーの合成が可能。

3. 有機テルル化合物を用いるリビングラジカル重合法 (TERP 法)²⁾

我々は京都大学の山子茂教授のグループと共に、有機テルル化合物をプロモーターとして使用するリビングラジカル重合法 (TERP 法: Organo tellurium-mediated living radical polymerization) の研究開発を行ってきた。その結果、この重合技術は学術的に高い新規性を持つのみならず、実際の産業界で要求されている種々の重合体の合成に

においても、大変有効であることが明らかになってきた。

TERP 法の反応機構は、従来のリビングラジカル重合機構とは異なり、熱解離機構と交換連鎖機構が共存していることが確認されており、この特異的な性質により、この重合法の最大の特徴である高い汎用性が発現される。

表1に汎用的なビニルモノマーの代表であるメタクリル酸メチル (MMA)、スチレン (St) 及びアクリル酸 *n*-ブチル (BA) の重合結果を示す。いずれのモノマーに対しても、一般的なラジカル重合同様の穏和な重合条件下で、工業的に使用されている様々な重合方法 (溶液重合、バルク重合、懸濁重合) を用い、制御良く重合可能である。なかでも BA の場合、数平均分子量 (M_n) で 70 万に近い超高分子量領域でも、分子量分布 (M_w/M_n) が 1.3 台と高度な制御が実施可能である。もう一つ特徴的な結果として、水を媒体に用いる懸濁重合に適用しても、まったく問題なく重合制御が可能ということが挙げられる。

次に従来の一般的なリビングラジカル重合では制御しにくいと言われている極性モノマーの重合結果を図2示す。カルボキシル基、水酸基、アミノ基、アミド基及びニトリル基などの極性官能基を有するビニルモノマーを、いずれも保護することなく直接重合することができる。これ以外にも非共役モノマーも重合可能であり、適用出来るモノマー種の広さを示す一例である。

次いでリビング重合の特徴であるブロックポリマーの合成例を図3示す³⁾。TERP 法を用いた場合、重合順序に制限はなく、AB ブロックポリマーも BA ブロックポリマーも同様に重合可能であり、さらには ABA, ABC などのトリブロックポリマーも合成することができる。同様に、分子量 50 万という高分子量のブロックポリマー合成も可能である。

4. 粘着剤開発への応用

我々は TERP 法の特徴の一つである超高分子量領域での分子量分布制御を活用できる用途として粘着剤に着目し

表1 TERP 法による汎用モノマーの重合例

En.	モノマー (equiv.)	重合法	重合条件 [°C / hr]	転化率 [%]	M_n	M_w/M_n
1	MMA (100)	溶液重合	50/20	99	12,800	1.17
2	MMA (2000)	懸濁重合	60/22	93	200,600	1.22
3	St (300)	懸濁重合	90/27	99	25,800	1.11
4	St (3000)	懸濁重合	90/77	97	154,000	1.55
5	BA (100)	バルク重合	50/22	99	12,800	1.17
6	BA (4000)	バルク重合	50/13	96	482,700	1.37
7	BA (8000)	バルク重合	50/41	95	692,200	1.37

図2 TERP 法による極性モノマーの重合例

1) ブロック共重合体重合例

2) 高分子量ブロック共重合体重合例

図3 TERP 法によるブロックポリマーの重合例

表2 重合法による粘着物性の差異

重合法	分子量		剥離力 N/25mm	ボール タック	保持力 40℃×1kg
	Mw	Mw/Mn			
TERP	581,600	1.24	7.4	5	26 min
FRP	703,800	3.44	16.6	6	2 min

被着体：SUS BA板 測定方法：JIS Z0237-2000

た。粘着剤の開発を行うにあたり、TERP 法により得られるポリマーの特徴確認を目的に、粘着剤のモデル化合物としてBA のホモポリマーをTERP 法ならびにFRP 法により合成した。得られたポリマーについて粘着物性の比較

を行った。結果を表2に示す。

TERP 法により合成された粘着剤はFRP 品と比較し、剥離力が約半分になっている他、保持力試験で10 倍以上の保持時間を示しており、凝集力が向上することがわかつ

図4 重合法による分子量分布の差異 (GPC チャート)

た。これは TERP 法では分子量分布が制御されており、図4の GPC チャートに示すように粘着剤中の低分子量成分（オリゴマー）が低減されている。オリゴマーはその分子量故にポリマー鎖中での移動能力が高く、粘着剤中では可塑剤として作用するが、TERP 法により合成された粘着剤は FRP 品と比較しオリゴマーの量が低減されており、凝集破壊が起こりにくくなっていると考えられる。

また一般に粘着剤の樹脂組成では架橋反応により凝集力を上げるために、架橋反応点としてのカルボキシル基や、水酸基を含む極性モノマーが共重合される。前述の通り TERP 法ではこれらの極性官能基を保護することなく共重合することができるため、粘着剤を制御よく重合する技術として適している。

粘着剤のモデル化合物として BA とメタクリル酸 2-ヒドロキシエチル (2-HEMA) とのコポリマー (重量比 95/5) について分子量の異なる試料を合成し、粘着物性を評価した結果を表3に示す。

TERP 法では架橋反応点として水酸基を有する 2-HEMA を各高分子鎖中に均一に導入することが可能であ

図5 重合法による架橋構造の差異

る。このため分子量だけでなく、架橋システムの精密制御が可能となり、その結果として得られた粘着剤はオリゴマー成分が低減され、かつ未架橋部分がないため、凝集力に優れた粘着層が形成される。FRP 品と比較し耐熱性に優れ、剥離時の被着体汚染が低減されることがわかった。

一方で剥離力については FRP 品が低い結果となっている。この結果については図5に示すように、FRP 品は分子量分布が広いいため、TERP 品と比較し、バルク成分の架橋密度が高くなることが原因と考えている。つまり、FRP 品は架橋密度が高いためバルクの応力緩和効果が小さく、界面での剥離に移行するのに対し、TERP 品は偏りのないネットワークの形成により架橋密度が低くなることで優れた応力緩和性を発現することから、剥離力が大きくなっているものと考ええる。

次にモデル化合物として BA とアクリル酸 4-ヒドロキシブチル (4-HBA) とのコポリマー (重量比 98/2) について TERP 法ならびに FRP 法により合成し、架橋後のゲル分率が 80% になるよう調製した試料の機械特性 (引っ張り試験) を評価した結果を図6に示す。

TERP 法により合成された粘着剤は FRP 品と比較し、プラトー領域が長く、破断強度、破断伸びが大きい。前述のとおり、TERP 法ではオリゴマー成分が低減されているため機械特性が改善されたと考えられる。

表3 P (BA-co-HEMA) の粘着物性比較

重 合 法	Mw	Mw/Mn	剥 離 力 [N/25mm] / 糊 残 り *				ホ ール タック	保 持 力	
	(× 10 ³)		23℃ , 30min		80℃ , 24hr			80℃	100℃
TERP	230	1.39	6.81	A	11.97	B	6	>1440	>1440
	436	1.61	4.75	A	8.37	B	5	>1440	>1440
	560	1.53	3.81	A	8.22	A	6	>1440	>1440
	767	1.60	3.33	A	5.93	A	3	>1440	>1440
	958	1.91	2.85	A	5.41	A	2	>1440	>1440
FRP	721	6.36	1.65	C	2.10	C	5	16min	－

* 糊残り : A … 被着体表面の汚染なし, B … 被着体表面に曇り, C … 明らかな汚染 (凝集破壊)
 配合条件 : ポリマー固形分 100 部に対し架橋剤としてコロネート L-55E (イソシアネート系硬化剤, 東ソー (株) 製) を 4 部配合。
 基材 : 25 μ m 厚 PET 乾燥後膜厚 : 25 μ m 被着体 : SUS BA 板 測定方法 : JIS Z0237-2000

図6 重合法による機械特性の差異

被着体：SUS BA板 測定方法：JIS Z0237-2009

図7 代表グレードの粘着力適用範囲

5. TERP 法を応用した粘着剤／

TERPLUS N シリーズ

大塚化学では前記の結果を踏まえ、TERP 法を応用した粘着剤／TERPLUS N シリーズを展開している。下記に TERPLUS N シリーズの特徴を示す。

- 1) 耐熱性・耐汚染性に優れる（粘着剤成分中のオリゴマーの低減）。
- 2) 高い凝集力（粘着剤成分中のオリゴマーの低減）。
- 3) 応力緩和性に優れる（架橋成分の均一導入）。

主な用途：光学フィルム関連粘着剤，電子材料関連粘着剤，ホットメルト粘着剤等

6. 構造制御を用いた粘着剤展開

以上はリビングラジカル重合法（TERP 法）を用いたランダムポリマーの粘着剤への応用例を紹介した。前述の通り，リビングラジカル重合法の特徴として構造制御，つまりはブロックポリマーを合成することができるため，SIS（スチレンーイソプレンースチレン）のような ABA 型トリブロックポリマーの各ブロックの相分離による疑似

表4 代表グレード一覧

グレード	固形分	主成分	官能基	特徴
N2508A	25-35%	2-EHA**	水酸基	応力緩和性
N3508	15-25%	BA	水酸基	耐汚染性、微粘着力、酸フリー
N4508	25-35%	2-EHA	水酸基	応力緩和性、なじみ性、酸フリー
N95A208	15-25%	BA	水酸基	耐汚染性、弱粘着力
N95A107B	17-27%	BA	水酸基	耐汚染性、耐熱性、中粘着力
N9507D	17-27%	BA	水酸基	耐汚染性、強粘着力、酸フリー
N71A4005*	10-20%	BA	カルボン酸基	耐汚染性、強粘着力
N43A210*	10-20%	2-EHA	水酸基	耐汚染性、耐熱性、微粘着力

*：開発グレード

**：アクリル酸2-エチルヘキシル

図8 架橋剤レス粘着剤の高機能化

架橋構造を利用した架橋剤レス粘着剤への展開が可能である(図8)。

従来の SIS 樹脂を, アクリル樹脂に置き換えることにより下記が期待される。

- 1) 接着力のコントロール(被着体に合わせた粘着成分の極性制御)
- 2) 耐光性改善
- 3) 耐熱性改善
- 4) 光学特性改善

TERP 法では前述の通り, その汎用性の高さから化学架橋成分の導入など, その分子設計の自由度を利用し, アクリル系架橋剤レス粘着剤の高機能化が期待される。

7. 生産体制

大塚化学では TERP 法を応用したポリマーの市場開拓および量産技術検討を進めた結果, 徳島工場内に専用プラントを建設するに至った。量産化が困難と言われていたリビングラジカル重合技術の工業化に成功した世界に数少な

い量産プラントである。当プラントは数百 kg レベルからの試作から数 t レベルの生産に対応可能であり, 2014 年 5 月の稼動開始以降, 「TERPLUS N シリーズ」の他, 顔料分散剤の「TERPLUS D シリーズ」について生産を行っている。

8. まとめ

今回リビングラジカル重合法(TERP 法)を用いた粘着剤を紹介した。分子量を制御することにより従来のラジカル重合法と比較し, 特徴的な物性を示すことが確認された。

今後 TERP 法は, 化学・電子・光学・医療などの最先端分野に用いられる機能性ポリマーの製造技術として大変有用な手段になると考えられる。例えばマイクロ相分離構造やミセル構造などの高次構造制御によるポリマー材料の高機能化や, 光・温度応答性, 導電性等の機能性部位が導入されたポリマー材料の合成など様々な応用展開が期待される。

文 献

- 1) (a) Matyjaszewski, K., Davis, T. P., Handbook of Radical Polymerization, Wiley-Interscience, New York, (2002). (b) Matyjaszewski, K., Controlled Living Radical Polymerization. Progress in ATRP, NMP, and RAFT, American Chemical Society, Washington, DC (2000).
- 2) (a) Yamago, S., Iida, K., Yoshida, J., *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 2874 (2002). (b) Yamago, S., Iida, K., Nakajima, M., Yoshida, J., *Macromolecules*, **36**, 3793 (2003). (c) Goto, A., Kwak, Y., Fukuda, T., Yamago, S., Iida, K., Nakajima, M., Yoshida, J., *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 8720 (2003).
- 3) Yamago, S., Iida, K., Yoshida, J., *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 13666 (2002).