マクロマーの合成と応用

山下雄也

Yuya Yamashita, 名古屋大学 工学部

山下雄也 名古屋大学工学部合成化学科(464 名古屋市千種区不老町)教授・工博
昭和22年東京大学第2工学部応用化学科卒。工学院大助教授を経て、38年より現職。専門は高分子合成。＜趣味＞旅行、園芸、室内遊戯

1. はじめに

石油危機を契機として高分子工業も汎用ポリマーの大量生産の時代から高性能、高付加価値をめざす時代に移行してきた。導電性ポリマー、分離膜、高強度材料といった革新的な高機能材料への夢はあるものの、新しいモノマー、新しいポリマーが大きな市場を獲得する可能性が少なくなり、研究開発の方向も既存のポリマーの組合せによる多様化、個性化、差別化に重点が置かれ、ポリマーブレンド、複合材料、オリゴマーといった分野に焦点があてられている。このような中でブロック・グラフトポリマーが注目されるのは当然の成行きであろう。何故ならブロック・グラフトポリマーは構成ポリマーセグメントの特性を持つとともに、多相構造による独自の機能を発現できるからである¹⁾。

ブロックポリマーではリビング重合に基づいて構造の明確なポリマーの合成法が確立され、高分子多相系のモルホロジーの研究が発展した。しかし、リビング重合法には限界があり、広範囲の機能を持つポリマーの合成に適したグラフトポリマーの発展が待たれていた。グラフトポリマーは繊維、プラスチック、ゴム、接着剤など汎用ポリマーの改質に古くから用いられ²⁾、連鎖移動法、放射線・光重合法などが発展してきたが、グラフト効率が低く、ホモポリマーが副生しやすい欠点があり、広く利用されるまでには至らなかった。最近マクロマーの化学が発展して構造の明確なグラフトポリマーが容易に合成できるようになり、機能性ポリマーへの展開が注目されはじめた^{3)~7)}。

マクロマーの定義は末端に重合性官能基、特に二重結合を有するオリゴマーを意味し、Macromolecular Monomer の略である⁵⁾。1960年頃から末端に二重結合を有するオリゴマーが注目され、ビニルリチウムによるスチレンの重合⁸⁾やポリシロキサン末端ビニル化⁹⁾が研究された。両末端に官能基を持つオリゴマー

は液状ゴムの分野ではテレキリークポリマーとして発達し、ポリウレタンの分野ではポリエーテルプレポリマーとして発展している¹⁰⁾。しかし、片末端に二重結合を持つオリゴマーが注目をひくようになったのはMilkovichの研究以後である。彼はリビングポリマーの研究からスチレン-イソブレンブロックポリマーの特異な物性を見だし、ABA型ブロックを熱可塑性エラストマーKraton (Shell)として工業化したのに続きスターブロックの有用性を見だし、次いで、Corn Products社に移ってゴム成分BにハードセグメントAがグラフトした場合にも優れた力学的特性を示すことを見だした¹¹⁾。合成法の一例を示すと、

スチレン、イソブレンなどのリビングポリマー末端に種々の試薬を反応させて得られる反応性オリゴマーはCPC InternationalからMacromer®として商標登録されているが⁵⁾、実用化されないままMilkovichはArco社に移っている。

マクロマーのもう一つの展開は、ICI社における非水エマルション塗料である。この塗料は石油系溶剤中にグラフトポリマーを分散剤としてポリマー粒子を高濃度に分散させたもので、次式のような疎水性マクロマーを用いたくし形グラフトポリマーが有効に用いられている¹²⁾。

最近、マクロマーが機能性グラフトポリマーの原料として注目されているが、このような発展の経緯から商品名を使用するコンセンサスが得られるまでは一般名としてマクロモノマーを用いるのが適当と考えられる^{5),12)}が、最近の流行にしたがってここではマクロマーに統一したことを付記する。

2. マクロマーの合成

マクロマー合成の鍵はポリマー末端に100%二重結合を導入でき

るかということである。高分子化学者は、これまでポリマー末端基の反応が通常の有機合成とはちがって、なかなか定量的には進行しないという苦い経験を重ねてきた。利用できる反応は比較的限られている。これは試薬濃度のせいであろう。もう一つの問題点は末端二重結合の精度のよい分析法が少ないことである。以下重合形式別にマクロマーの合成法について紹介する¹⁸⁾。

リビングポリマーの末端 end cap によるマクロマーの合成法は分子量分布が狭く高純度の試料を得るのに適しているが、真空ラインの操作が必要で、モデルポリマーの合成に用いられる。リビングポリマーとしてはスチレン、イソブレン、スチレン-*b*-イソブレンなどのアニオン重合が用いられ、end cap 剤には下記のような例があげられている¹⁴⁾。カップリングの条件も報告されている¹⁵⁾。リビングポリマーとしてメタクリル酸エステル¹⁶⁾、ビニルピリジンなどの利用も考えられる。

開環リビング重合系ではカップリング法のほか開始基による二重結合の導入も有用である。代表例を第1表に示す。ポリエーテル系マクロマーはポリオキシアルキレングリコール・モノエーテルとメタクリル酸塩化物との反応でも合成できるが、ルイス酸によるヒドロキシアルキレンモノメタクリレートへのアルキレンオキシド付加物がブレンマーの名で市販されてい

第1表 開環重合系マクロマー

モノマー	開始剤	停止剤	文献
エチレンオキシド	Ph_2CHK $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OK}$	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COC}\text{Cl}$	17
テトラヒドロフラン	$\text{Et}_3\text{O}\cdot\text{BF}_4$ $\text{Ph}_2\text{CH}\cdot\text{SbF}_6$ $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}\cdot\text{SbF}_6$	$\text{CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{ONa}$ $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{ONa}$ PhONa	18 17 17, 19
<i>t</i> -ブチルアジリジン	$\text{CF}_3\text{SO}_3\text{CH}_3$	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{H}$	20
γ -ベンジル-L-グルタメート NCA	$\text{CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2$ $-\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	—	21
ヘキサメチルシクロトリシロキサン	$(\text{CH}_3)_3\text{SiOLi}$	$\text{CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$	22

る²³⁾。イソブチレンのカチオン重合を利用したマクロマーは Kennedy により活発に研究されている^{24),25)}。

マクロマー合成の最も一般的な方法はラジカル重合により連鎖移動剤を用いて末端カルボン酸、アルコールなどのプレポリマーを合成し、末端基変換により二重結合を導入する方法である。特にアクリル系モノマーとメルカプタン系連鎖移動剤の組合せが分子量2,000~8,000のマクロマー合成に便利である^{26),27)}。代表例を示すと、

ドナー型モノマーでは連鎖移動剤の選択が難しい³⁰⁾。機能性モノマーでは末端基変換をおだやかな条件で行なう必要があり、われわれはイソ尿素型の活性化カップリング剤を開発した³¹⁾(5式)。

重縮合、重付加で得られるプレポリマーの末端基も同様に二重結合に変換できる。ポリエステル末端カルボキシル基を用いた(2)式の例²⁸⁾や末端水酸基を(4)式にならって変換した例³²⁾がある。鶴田らのジビニルベンゼンとジアミンの重付加によるポリアミンマクロマーも興味深い³³⁾。

マクロマーの概念を重縮合、重付加に拡張すると次

$$\text{CH}_2=\text{C} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CO}_2\text{R} \end{array} \xrightarrow{\begin{array}{c} \text{HS}-\text{CH}-\text{COOH} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{COOH} \end{array}} \begin{array}{c} \text{HOOC}-\text{CH}_2 \\ | \\ \text{HOOC}-\text{CH}-\text{S} \end{array} \left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{C}- \\ | \\ \text{CO}_2\text{R} \end{array} \right]_n \text{H} \quad (6)$$

Figure 1 consists of two graphs. The left graph plots RI (Refractive Index) on the y-axis against カウント数 (Count Number) on the x-axis. The x-axis ranges from 36 to 22. There are two curves: a solid line with a sharp peak at approximately 32.5 and a broader peak at approximately 27.5; and a dashed line with a smaller peak at approximately 31.5 and a peak at approximately 27.5. The right graph plots 引張強さ (Tensile Strength) in PSI on the y-axis against 伸び (%) (Elongation in %) on the x-axis. The y-axis ranges from 0 to 3,000 PSI, and the x-axis ranges from 0 to 600%. Three curves are shown, labeled 50, 40, and 30, representing different samples. All curves show an initial increase in tensile strength with elongation, followed by a decrease at higher elongations.

マクロマー含量 30, 40, 50%
第3図 PStマクロマーと1:1ア
クリル酸エチル:ブチルコポリ
マーの応力-ひずみ曲線

高分子 31 卷 11 月号 (1982 年)

第5図 フッ素ポリマーを添加して溶媒成膜した PMMA フィルムのはっ水性, GF-4 グラフトポリマー, RF-1 ランダムコポリマー

布の計算によれば、幹重合度 100 で枝の平均の数が 2 本または 4 本のとき、生成する幹ホモポリマーの重量分率はそれぞれ 9.0 または 2.7 wt % となる (ただしマクロマー A の分子量/コモノマー B の分子量=12 のとき)。また 10 本以上の枝のグラフトも数%混在することになる²⁸⁾。グラフトポリマーの分子量の制御は今後の検討課題である。

マクロマーの単独重合は浅見らにより研究され、数量体程度のオリゴマーが生成することがわかった⁴²⁾。アニオン重合、カチオン重合も報告されている^{43), 44)}。

マクロマーのイオン共重合が必要な場合は、それに応じた末端官能基を用いねばならないが、アリル基の遷移金属触媒によるオレフィンとの共重合例がある¹⁴⁾。また (6), (7) 式の重縮合、重付加型マクロマーを用いたポリアミド³⁴⁾、ポリウレタン³⁵⁾の合成についても報告した。

4. マクロマーおよびグラフトポリマーの応用

グラフトポリマーの特長は両親媒性にあり、溶液中では、ミセルを形成して固体におけるドメイン構造を導き、また溶液表面や固体表面に吸着して特異な表面物性を示す。これらの特性を利用した応用分野は高分

第6図 メタクリル酸ヒドロキシエチル (HEMA) グラフトポリマーを添加した PMMA 成膜フィルムの空気面、ガラス面の水滴への接触角

子材料全般にわたり、高性能化、高機能化が期待されるが、簡単に展望したい。詳しくは別の総説を参照されたい^{6), 45)}。

熱可塑性エラストマーについては、Milkovich によるポリスチレンマクロマーとアクリル酸エチル、ブチルとの共重合の場合の物性を第3図¹¹⁾に示す。このような力学的特性は第4図¹¹⁾のようなモルホロジーで説明される。プラスチックの耐衝撃性の向上は PSt にはじまり、PVC, PP からナイロン、エポキシに及んでいる。その組織は上と反対にゴム成分が分散相になるが、グラフトポリマーが界面に局在する。マクロマーを利用したブレンド用ゴムは未開拓の領域である。最近、無定形や結晶性ポリマー中に高 T_g 成分を分散させたブレンド系が注目されている。いわゆる, compatibilizer の研究はまだ不十分にしか行なわれていないが、マクロマーを利用した研究も興味がある。プラスチックの改質がさらに進んだ複合材料の分野では、グラフト化による界面の接着性の向上が望ましく、興味深い分野であろう。

塗料、接着剤、フィルム、繊維、プラスチックの表面改質はグラフトポリマーにもっとも期待される領域である。第5図にフッ素系グラフトポリマーによる表面疎水化を、第6図に親水性グラフトポリマーによる表面親水化の例を示す。1%以下の添加量で外部環境に応じた非移行性の表面改質が可能であり、それぞれはっ水、はっ油性、防汚性、摩擦性の向上や、ぬれ、接着、印刷、帯電防止、めっき性、生体適合性の改良による広範な応用が期待できる。高分子活性剤の立場からは各種助剤の高分子化が永久性、無公害化の点で要望される。可塑剤、滑剤、酸化防止剤、着色剤、帯電防止剤、乳化剤、潤滑油添加剤などの分野にグラフトポリマーが応用される日も近いであろう。非水エマルジョン塗料はこのさきがけとなった。

グラフトポリマーの溶液中のミセル形成や固相でのモルホロジー、界面吸着などについてはまだ基礎研究が不足している。マクロマーに由来する枝の構造、長さ、数、さらに機能性モノマーの選抜など分子設計の立場から検討が望まれる。ブロックとグラフトがどう違うか、機能は幹と枝のどちらに導入したら効果が大きいかなどの基本的問題ですらまだ未解決である。

医用材料の分野では生体適合性と多相構造の関係が早くから指摘されている。抗血栓性材料としてブロックグラフトポリマーが利用され、コンタクトレンズではマクロマーの利用が早くから報告されている。高分子医薬への展開も注目されよう。選択性透過膜へのグラフトポリマーの利用も今後ますます発展するものと思われる。

文 献

- 1) 小高忠男：ポリマーアロイ，基礎と応用，東京化学同人（1981）
- 2) 井手文雄：グラフト重合とその応用，高分子刊行会（1977）
- 3) O. Vogl: *J. Polym. Sci., Polym. Symposia*, **64**, 1 (1978)
- 4) 似鳥嘉昭，鶴田禎二：高分子，**28**, 192 (1979)
- 5) R. Milkovich: *Polym. Preprints, Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.*, **21**, 40 (1980)
- 6) 山下雄也：日本接着協会誌，**17**, 371 (1981)
- 7) Y. Yamashita: *J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symposia*, **36**, 193 (1981)
- 8) R. Waack, M. A. Doran: *Polymer*, **2**, 365 (1961)
- 9) G. Greber, E. Reese: *Makromol. Chem.*, **55**, 96 (1962)
- 10) 大河原信，三枝武夫，東村敏延編：オリゴマー，講談社（1976）
- 11) R. Milkovich: Anionic Polymerization. Kinetics and Mechanism and Synthesis, ed. J. E. McGrath, ACS Symposium Series, **166**, (1981) p 41
- 12) F. A. Waite: *J. Oil Col. Chem. Assoc.*, **54**, 342 (1971)
- 13) 伊藤浩一：マイクロソボジウム，共重合の化学と技術革新，予稿集，名古屋（1981）p 12
- 14) R. Milkovich, M. T. Chiang: USP 3842050; 3842057; 3842058; 3842059; 3846393 (1974); 3862098; 3862101; 3862102 (1975)
- 15) 浅見柳三，高木幹夫，田中義美，花畑博之：高分子学会予稿集，**30**, 1024 (1981); P. Chaumont, J. Herz: *Eur. Polym. J.*, **15**, 537 (1979)
- 16) 浅見柳三，近藤順治，高木幹夫，伊藤俊哉：中部化学関係学協会支部連合秋季大会予稿集（1981）p 278; B. C. Anderson, G. D. Andrews, P. Arthur, H. W. Jacobson, L. R. Melby, A. J. Playtis, W. H. Sharkey: *Macromolecules*, **14**, 1599 (1981)
- 17) J. S. Vargas, J. G. Zilliox, P. Rempp, E. Franta: *Polym. Bull.*, **3**, 83 (1980); P. Masson, G. Beinert, E. Franta, P. Rempp: *Polym. Bull.*, **7**, 17 (1982)
- 18) R. Asami, M. Takaki, K. Kita, E. Asakura: *Polym. Bull.*, **2**, 713 (1979)
- 19) J. S. Vargas, E. Franta, P. Rempp: *Makromol. Chem.*, **182**, 2603 (1981)
- 20) E. J. Goethals, M. A. Vlegels: *Polym. Bull.*, **4**, 521 (1981)
- 21) M. Maeda, S. Inoue: *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **2**, 537 (1981)
- 22) 川上雄資，稲垣和也，津田 隆，山下雄也：高分子学会予稿集，**30**, 195 (1981)
- 23) 岩崎義治：油化学，**31**, 253 (1982)
- 24) J. P. Kennedy, V. S. C. Chang, R. A. Smith, B. Ivan: *Polym. Bull.*, **1**, 575 (1978)
- 25) J. P. Kennedy: *Polym. J.*, **12**, 609 (1980)
- 26) K. K. Roy, D. Pramanick, S. R. Palit: *Makromol. Chem.*, **153**, 71 (1972)
- 27) K. Ito, N. Usami, Y. Yamashita: *Macromolecules*, **13**, 216 (1980)
- 28) K. E. J. Barrett: Dispersion Polymerization in Organic Media, London, John Wiley (1975)
- 29) B. W. Jackson: USP 3689593 (1972)
- 30) Y. Yamashita, K. Ito, H. Mizuno, K. Okada: *Polym. J.*, **14**, 255 (1982)
- 31) Y. Kawakami, K. Inagaki, Y. Yamashita, L. J. Mathias: *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **19**, 629 (1981)
- 32) S. Hudcek, J. Spevacek, I. Hudeckova, J. Mikesova: *Polym. Bull.*, **3**, 143 (1980)
- 33) T. Nishimura, M. Maeda, Y. Nitadori, T. Tsuruta: *Makro. Rapid.*, **180**, 1877 (1979); *Makromol. Chem.*, **183**, 29 (1982)
- 34) Y. Yamashita, Y. Chujo, H. Kobayashi, Y. Kawakami: *Polym. Bull.*, **5**, 361 (1981)
- 35) 中條善樹，竜田篤夫，山下雄也：高分子学会予稿集，**31**, 275 (1982)
- 36) 中條善樹，平岩明彦，小林久晃，川上雄資，山下雄也：同上，**30**, 876 (1981)
- 37) M. Maeda, M. Kimura, T. Nishimura, S. Inoue: *Makromol. Chem.*, **181**, 2251 (1980)
- 38) 増田 豊，伊藤浩一，北野利明，山下雄也：中部化学関係学協会支部連合秋季大会予稿集（1981）p 260
- 39) 高木幹夫，浅見柳三，花畑博之，助永伸彦，十川清：高分子学会予稿集，**30**, 860 (1981)
- 40) A. Revillon, T. Hamaide: *Polym. Bull.*, **6**, 235 (1982)
- 41) S. Nozakura, Y. Morishima, S. Murahashi: *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **10**, 2853 (1972)
- 42) 浅見柳三，高木幹夫，給田圭三，助永伸彦：高分子学会予稿集，**30**, 856 (1981)
- 43) 浅見柳三，給田圭三，高木幹夫，小川幸男：同上，**31**, 227 (1982)
- 44) 浅見柳三，助永伸彦，小川英俊，高木幹夫：同上，**31**, 203 (1982)
- 45) 山下雄也，伊藤浩一：油化学，**29**, 219 (1980)