マクロマーの合成と応用

機能高分子設計

川上 雄資

Yuhsuke Kawakami, 名古屋大学工学部

1. はじめに

ブロックあるいはグラフト共重合体のマイクロ相分離構造が、耐衝撃性に優れた材料、界面活性を利用する表面修飾やブレンドの相溶化剤、抗血栓性材料などの機能や性能発現に大きな役割を果たすことが多い。また、マイクロ相分離構造は、組成が同じでも、ブロックとグラフトのようにポリマーの構造が異なれば異なることも示されている。グラフト共重合体が、その構成セグメントの特性とともに、マイクロ相分離構造に基づくこれらの機能を十分に発揮するためには、その構造が明確であることが必要である。明確な構造を考えての機能高分子へのアプローチを機能高分子設計とよんでいる。MilkovichやICIの研究者らにより、高分子量モノマー（マクロマー）の概念が示され、付加価値の高い機能をもつグラフト共重合体の分子設計法として有効な手段であることが明らかになってきた。

2. マクロマー法によるグラフト共重合体の合成

従来のグラフト共重合体の合成法は、幹、枝ホモポリマーの副生、枝の数、長さの不ぞろいなどの理由で構造の明確なグラフト共重合体を得るには適切な方法ではない。マクロマーは、高分子量（通常数百～1万程度）であり、かつ重合し得る官能基をもち、モノマーとみなし得る化合物をいう。マクロマー法はあらかじめ分子量やその分布、立体規則性、疎水性、親水性などを制御して合成したマクロマーを共重合により、枝としてグラフト共重合体に組み込むものであり、グラフト共重合体の分子設計の方法として優れている。マクロマー法の成否は、よくキャラクタライズされたマクロマーの合成、マクロマーの共重合における反応性の制御に依存する。

2-1. マクロマーの合成

モノマーに適する重合反応を利用して生成物の分子

量および分布などを制御する。その際、重合の開始や停止反応、あるいは官能基変換反応を利用してマクロマーとする。停止反応のないリビング重合を利用できれば、望みの分子量に調節でき、マクロマーの合成には、もっとも都合がよい。ラジカル重合において、連鎖移動定数の大きな CCl_4 や RSH などを用いると、主に連鎖移動反応により重合度が制御される。さらに官能基変換を行ってマクロマーとする。

2-1-1. 開始剤あるいは停止剤による重合性官能基の導入

スチレン (St) は、アニオンリビング重合する典型

的なモノマーである。生長リビングアニオンを二重結合をもつ停止剤と反応させてマクロマーとする。この際、必要があればエチレンオキシドなどと反応させて末端の反応性を制御する。分子量、分子量分布を制御したマクロマーが合成される¹⁾。2-ビニルピリジンも同様にマクロマーにできる²⁾。中浜らは、次に示すよ

川上雄資 名古屋大学工学部合成化学科 (464 名古屋市千種区不老町) 助教授・工博
昭和43年東大工学部合成化学科卒、48年大学院博士課程修了。48～50年米国ミシガン大博士研究員、51年名大工学部助手、55年講師、59年助教授。
＜趣味＞ゴルフ、スキーなどのスポーツ

うな、*p*-位に官能基をもつ St も、かさ高いアルキルシリル基で保護するなど、条件を選べリビング重合を示した³⁾。グループ転スファア重合 (GTP) が報告され、ポリメチルメタクリレート (MMA) の分子量およびその分布、末端官能基が制御できるようになった^{4),5)}。浅見は、GTP をマクロマーの合成に応用した。岡本は、ヘリックス構造をもつ

トリチルメタクリレートのマクロマーを報告している⁶⁾。

Rempp らは、二重結合をもつ開始剤を用いて、分布の狭いエチレンオキシドのマクロマーを合成した⁷⁾。アルミニウム-ポルフィリン錯体を用いるアルキレンオキシド、ラクトンなどのリビングアニオン重合を利用すると、ポリエーテルマクロマーやポリカーボネートマクロマーが得られる⁸⁾。われわれは、ヘキサメチルシクロトリシロキサンのリビング重合を重合性官能基をもつクロロシランで停止しマクロマーとした²¹⁾。重合性官能基をもつアミンで開始し、 γ -ベンジル (L)-グルタメート、(D, L)-フェニルアラニンマクロマーを得ている^{9),10)}。

東村らは、ヨウ化水素-ヨウ素開始剤系がリビング重合によるポリマーに近い特性をもつポリビニルエーテルを与えることを見いだした¹¹⁾、マクロマーの合成にも展開した¹²⁾。Kennedy らは inifer 法を用いてイソ

ブチレンより、比較的分子量の低いポリマーを合成し、官能基変換反応によりマクロマーとした¹³⁾。Rempp らや浅見らは、テトラヒドロフランのリビング重合を利用してマクロマーを得た^{7),22)}。ポリアミンマクロマーも報告されている¹⁴⁾。谷崎らは、ヒドロキシアルキレンメタクリレートへのアルキレンオキシドの付加反応によりメタクリレート型のマクロマーを得た¹⁵⁾。われわれは、シリルアルドール反応を利用してポリビニルアルコールマクロマーを得た¹⁶⁾。

ラジカル重合では、大津らの iniferter 法による官能性マクロマーは興味深い¹⁷⁾。Ziegler-Natta 型の重合をリビング的に進行させ、かつ立体制御ができれば、

ば、ポリ α -オレフィンマクロマーを枝とする有用なグラフト共重合体へ展開できるだろう。

2-1-2. 末端官能基を利用した重合性官能基の導入

末端にカルボキシル基や水酸基、アミノ基などをもつプレポリマーは、官能基変換反応により重合性官能基をもつマクロマーへと変えられる。ポリヒドロキシエチルメタクリレートなどの官能基をもつプレポリマーのマクロマー化では温和な条件での反応が望ましく、次の方法を開発した²¹⁾。末端への OH や、

COOH の導入は、リビング重合を利用して行えるが、チオグリコール酸などの連鎖移動剤を利用する方法が簡便である。福富らは、アミノ基などの官能基をもつ開始剤を利用して、マクロマーを合成した¹⁸⁾。

2-1-3. ジビニル化合物からのマクロマーの合成

ジビニルベンゼンへのリチウムアミドの付加反応を利用して片末端スチレン型マクロマーが合成されている¹⁹⁾。

このように、現在ではほとんどの要求に対応できるマクロマーの合成法は、ほぼ確立されているといつてよい。以上のような合成法については、既にいくつかの総説もあるので参考にして欲しい^{7), 20)~25)}。

2-2. マクロマーの共重合反応性

構造の明確なグラフト共重合体を得るには、マクロマーの共重合反応性を制御しなければならない。マクロマーは、その分子量のゆえに重合性官能基の濃度が低く、ラジカル重合では連鎖移動反応などのため、高重合度の単独重合体は得にくい。アニオン重合がより高い重合度を与える。低分子量モノマーとの共重合では、モノマーの反応性が、

$$-d[B]/-d[A] = (1 + r_B[B]/[A]) / (1 + r_A[A]/[B]) \\ \approx r_B \cdot [B]/[A]$$

A: マクロマー, B: モノマー

で近似される。モノマーのモノマー反応性比は、マクロマーと同じ重合性官能基をもつ低分子量モノマーとの共重合における値とほぼ等しく、均一系の場合、マクロマーの反応性は対応する低分子量モノマーと変わらないといえよう。ただし、共重合の際の溶媒、モノマーには相溶性の点で若干問題がある場合もある。また、マクロマーの反応性が重合度により影響されるという指摘もある^{23), 25)~28)}。さらに多くの共重合系について検討し、統一的解釈を確立する必要があるが、マクロマーの反応性に大きな影響をもつのは、反応における拡散律速ではなく、マクロマーと生成グラフト共重合体の非相溶性である。山下らは、液-液相分離は比較的影響は小さいが、固-液相分離はマクロマーの反応性を大きく低下させることを示している。このような影響のみられる代表的な結果を表1に示した。浅見らは、マクロマーの GTP においても、その反応性は低下していることを示した³⁰⁾。さらにマクロマーの構造によっては、連鎖移動などの副反応が起こりやすいことも指摘されており注意を要する³¹⁾。

3. マクロマー法によるグラフト共重合体の応用

3-1. グラフト共重合体の界面化学的性質

グラフト共重合体は界面活性であり、条件によりミセルを形成する。親水性のヒドロキシエチル メタク

表 1 マクロマーのモノマー反応性

マクロマー, M	M _n	モノマー, A	r _A	Ref.
11,000	MMA	1.0 ^{b)}	29
760	St	0.65 ^{b)}	23
4,300	St	1.01	23
216	St	0.37
1,420		0.94
2,870		1.18
4,200	MMA	0.52	26
9,600		0.56
48,000		1.1
500	AN	0.41	27
1,110		0.89	

a) PSt: ポリスチレン

b) 分子量の効果はみられなかった

c) PEO: ポリエチレンオキシド

d) PIB: ポリイソブチレン

e) PDMS: ポリジメチルシロキサン

リレート (HEMA) と疎水性のポリ St-マクロマーよりのグラフト共重合体は、溶媒の極性によりミセル構造が反転することが示された³²⁾。有機溶媒中での分散重合の際に、疎水性の枝をもつグラフト共重合体を添加するとミセルを形成し、モノマーの分散剤として働き、安定な高分子懸濁液を与える。このような機能を十分に発揮するためには、構造の明確なマクロマー法によるグラフト共重合体が良い。ICI 社において、ハイソリッドペイント用高分子分散系として実用化された³³⁾。コーティング剤、接着剤、塗料などの分野に応用されるだろう。

3-2. グラフト共重合体による表面改質

界面活性なグラフト共重合体を、基材ポリマーに少量添加した際の相分離を利用して、基材ポリマーの性能を損なうことなく、表面のみを修飾できる。ポリジメチルシロキサン (PDMS) マクロマーを枝とするグラフト共重合体を添加したポリ MMA フィルムの表面について接触角で検討したところ、約 0.5% のグラフト共重合体の添加で、ポリ MMA フィルムの空気接触面が PDMS の表面に近い疎水性の表面に改質されていた。グラフト共重合体は、アンカー成分をもち耐溶剤性に優れている。ATRIR や ESCA により、グラフト共重合体はフィルムの表面近傍に存在していることが示された³⁴⁾。親水性セグメントを表面析出させることもできる。

St-DMS グラフト共重合体を少量ポリ St に添加した表面析出膜では、1 重量% 程度の添加で、透過係

●, ○ ポリ St ■, □ ポリ MMA
図 1 ポリジメチル シロキサンを枝として持つグラフト共重合体を添加したポリスチレンおよびポリメチルメタクリレート膜の酸素透過挙動

数, 選択性ともに向上した。表面での酸素の溶解性の相対的向上により, 高い透過性および選択性が発現していることが示唆された³⁵⁾。

3-3. 機能性グラフト共重合体の応用開発

マクロマー法によるグラフト共重合体の界面活性に基づく表面改質剤や分散性改質剤, プレンドの相溶化剤などが東亜合成より上市されている²⁴⁾。プレンドを emulsifier として有効に安定化するためには, 1) 界面での接着, 2) 適当な橋かけ, 3) 適当な粒子径 (0.5 μm) が必要でありマクロマー法によるグラフト共重合体も効果的である。グラフト共重合体のこのような界面活性や表面改質能は, 磁気テープの潤滑剤, 一体化プラスチック光ファイバーへの応用などが考えられる。

Milkovich の Macromer[®] が Sortomer 社から, ケムリンク 4500 として上市された。アクリレート類との共重合によって得られるグラフト共重合体は, 枝ポリ St の物理橋かけにより, 熱可塑性エラストマーとなる。感圧接着剤, 太陽電池の包装剤への応用などが述べられている³⁶⁾。グラフト共重合体の物理橋かけは, ハイドロゲルなどへの応用も考えられる。

谷崎らのブレンマーは, 樹脂塗料用のワニスなどに用いられる。鶴田らは, ポリアミンマクロマーを枝としてもつグラフト共重合体がリンパ B, T 細胞の分離に有効であることを示した³⁷⁾。このようにマクロマー

法を用いるグラフト共重合体の実際の応用例も散見されるようになったが, 大量使用にはまだ至っていない。今後, まますます多くの分野での応用を期待する。

参考文献

- 1) R. Milkovich, M.T. Chiang: USP 3786116 (1974)
- 2) M. Takaki, et al.: *Macromolecules*, **19**, 2900 (1986)
- 3) 中浜精一, 平尾 明: 有機合成協会誌, **44**, 137 (1986)
- 4) O.W. Webster, et al.: *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 5706 (1983)
- 5) W.R. Hertler, et al.: *Macromolecules*, **17**, 1415 (1984)
- 6) Y. Okamoto, et al.: *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **21**, 601 (1983)
- 7) P.F. Rempp, E. Franta: *Adv. Polym. Sci.*, **58**, 1 (1984)
- 8) 相田卓三, 井上祥平: 有機合成協会誌, **43**, 300 (1985)
- 9) M. Maeda, S. Inoue: *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **2**, 537 (1981)
- 10) M. Takaki, et al.: *Polym. Bull.*, **18**, 105 (1987)
- 11) 東村敏延: 高分子, **35**, 112 (1986)
- 12) M. Sawamoto, et al.: *Polym. Bull.*, **16**, 117 (1986)
- 13) J.P. Kennedy, M. Hiza: *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **21**, 1033 (1983)
- 14) E.J. Goethals, M.A. Vlegels: *Polym. Bull.*, **4**, 521 (1981)
- 15) 谷崎義治: 油化学, **31**, 253 (1982)
- 16) Y. Kawakami, et al.: *Polym. Bull.*, **18**, 473 (1987)
- 17) T. Otsu, et al.: *Polym. Prep. Jpn.*, **32**, 1027 (1983)
- 18) K. Ishizu, et al.: *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **25**, 287 (1987)
- 19) Y. Nitadori, T. Tsuruta: *Makromol. Chem.*, **180**, 1877 (1979)
- 20) 山下雄也, 伊藤浩一: 油化学, **29**, 219 (1980)
- 21) 川上雄資, 山下雄也: 化学, **37**, 588 (1982)
- 22) 浅見柳三: 高分子加工, **34**, 439 (1985)
- 23) 伊藤浩一: 高分子加工, **35**, 262 (1986)
- 24) 東貴四郎, 村井和子: ポリマーダイジェスト, **39**(8), 26 (1987)
- 25) Y. Kawakami: *Encyc. Polym. Sci. Eng.*, **9**, 195 (1987)
- 26) J.P. Kennedy, C.Y. Lo: *Polym. Bull.*, **13**, 343 (1985)
- 27) G.G. Cameron, M.S. Chisholm: *Polym.*, **27**, 1420 (1986)
- 28) 塚原安久, 他: *Polym. Prep. Jpn.*, **36**, 352 (1987)
- 29) G.O. Schulz, R. Milkovich: *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **22**, 1633 (1984)
- 30) R. Asami, M. Takaki, Y. Moriyama: *Polym. Bull.*, **16**, 125 (1986)
- 31) P. Cacioli, et al.: *J. Macromol. Sci.-Chem.*, **A23**, 839 (1986)
- 32) K. Ito, et al.: *Polym. J.*, **15**, 443 (1983)
- 33) "Dispersion Polymerization in Organic Media" K.E. Barrett Ed., John Wiley, N.Y. 1975
- 34) 川上雄資, 山下雄也: 表面, **22**, 297 (1984)
- 35) 川上雄資: 高分子加工, **34**, 574 (1985)
- 36) 林 寿雄, ポリマーダイジェスト, **36**(12), 53 (1984)
- 37) A. Maruyama, et al.: *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **8**, 27 (1987)