ラジカル重合による一次構造制御

大津 隆行／松本 章一

Takayuki Otsu／Akikazu Matsumoto, 大阪市立大学工学部

1. はじめに

近年来, 制御された分子量, 分子量分布および一次構造よりなるポリマーの合成研究が活発に進められ, とくにイオン・配位重合などでは新しいリビング重合系の発見などにより著しい進展がみられる。これに対し, ラジカル重合は多数のビニル系モノマー, とくに極性モノマーの高分子化に有効で, 現在汎用ビニルポリマーの約70%がこの方法で工業生産されているが, 分子量分布や一次構造(とくに立体規則性)の制御は進んでいない。ラジカル重合が多くモノマーの重合に欠かせない以上, その進展が待たれる。本稿では, まずラジカル重合における一次構造制御の基本的な考え方を簡単に述べ, ついで最近の進歩についてふれることにする。なお, 本主題については, 1982年以来2年おきにミクロシンポジウムを行っており, そのテキスト¹⁾ならびに拙稿^{2)~4)}を参照していただきたい。

2. ラジカル重合と構造制御

ラジカル重合は中性の“フリーラジカル”を連鎖して伝体とする連鎖反応で進行する。このため, 生長ラジカルの反応性は用いたモノマーの構造によってきめ

られ, それが重合系に含まれるすべての物質(モノマー, 開始剤, 溶媒など)との間でおこる各素反応の相対的な反応性の総和として重合速度(R_p)やポリマーの分子量(M_n), 分子量分布ならびに一次構造がきめられる。とくに, 主鎖構造(くり返し単位の構造や結合様式など)はこれできまり, 重合条件(温度, 圧力, 濃度など)はマイナーな効果しか及ぼさない。また, 開始剤や溶媒は R_p , M_n ならびに末端基構造をきめる役割をもつが, 主鎖構造の形成には関係しない。

このように, 用いるモノマー, 開始剤, 溶媒などの種類と使用量がきまると, これまでに蓄積されてきたラジカル重合の素反応機構や構造と反応性のデータより, このモノマーの重合反応性ならびに生成するポリマーの一次構造がかなり予測できる⁵⁾。この点が, イオン重合と異なるところで, ラジカル重合が再現性よく, 大量生産に使用される原因ともなっている。

したがって, ラジカル重合における構造制御とは, このようなモノマー固有の重合反応性をいかにして規制するか, いいかえると生長ラジカルが競争しておこる各素反応過程をいかに規制するかという問題になる。このような目的でモノマーの構造を種々の置換基を導入して変化させるか, あるいは錯体化させ, その反応性を規制するなどの方法が検討されている。また, 重合系の変更, 重合場や不斉場を利用した重合な

Structure Control by Radical Polymerization

大津隆行 大阪市立大学工学部 (558 大阪市住吉区杉本 3-3-138) 名誉教授, 理博 (写真左)

1951年大阪理工科大卒, 1951年阪市大理工学部助手, 1965年工学部教授, 1992年3月退官。専門は高分子化学, ラジカル重合化学。著書「改訂高分子合成の化学」(1979年), 「高分子合成の実験法」(1972年), 「ラジカル重合」(1971, 1977年)化学同人。〈趣味〉園芸, 錦鯉観賞
松本章一 同上・助手, 工博 (写真右)

1982年阪市大工学部卒, 1984年阪市大大学院工学研究科前期博士課程修了。1985年阪市大工学部助手。専門は高分子合成, ラジカル重合
〈趣味〉JAZZを楽しむこと

ども考えられる。このような場合、部分的な構造制御の成功例は報告されているが、そのあと進展しない場合が多く、慎重な点検が必要であろう。

このように、ラジカル重合では、特別な構造のモノマーや重合環境での反応を除いて、～100% 一次構造を制御することは、既存の方法では大変困難である。したがって、いかにして各素反応を希望する一次構造のポリマーが生成する方向へシフトさせるか、そしてそれにより、たとえば、70～80% 構造制御からさらに効率を高めるためにはどうすべきかを考えていくことがラジカル重合による構造制御の進む方向と考えられる。後述するように、iniferter 法やそれを応用したりビングラジカル重合のモデルなどいずれもこのような線にそった研究にほかならない。

3. 分子量ならびにその分布の制御

ラジカル重合における分子量制御は、連鎖移動剤 (CTA) を添加して行われる⁹⁾。この際、適当な CTA を選択すると分子量と同時に末端基構造も規制される (4. 参照)。

CTA (AB) による連鎖移動反応は、生長ラジカル ($M_n\cdot$) による水素やハロゲン原子の引き抜き、またはグループの置換反応 [式 (2)] で起こり、これは生長反応 [式 (1)] や再開始反応 [式 (3)] と競争してすむ。

連鎖移動反応のおこりやすさは、CTA の連鎖移動定数 ($C_{tr}=k_{tr}/k_p$) で表され、これは生長ラジカル (すなわち用いたモノマー) と CTA の構造に基づく反応性で定められる。また、 R_p の低下がみられる場合には、その程度は再開始反応の効率 (f) に支配される。したがって、効率的な分子量制御は、必要な C_{tr} 値をもち、かつ f の高い CTA を用い、その濃度を選択して行われる。

最近、Meijs ら⁷⁾ は置換アリルスルフィド **1** を CTA に用い、式 (4) に示すような付加・開裂反応により分子量規則と不飽和オリゴマーの合成に成功した。ここで、 R^1 基は CTA 中の二重結合の付加反応性を制御するために導入される。SR² の代りに Br な

どもおこる⁸⁾。**1** ($R^1=COOC_2H_5$, C_6H_5) を用い、St や MMA の重合を行った場合には、 R_p はほとんど低下せず、 M_n のみが著しく低下した不飽和オリゴマー (マクロモノマー) **2** が生成する。

末端基が安定なオリゴマーも合成できる。いま、活性化ベンジルビニルエーテル (**3**, $H_2C=C(R)OCH_2C_6H_5$; $R=C_6H_5$, CN, $CONH_2$) を用いラジカル重合を行うと、**3** へのラジカル付加のあと O-CH₂C₆H₅ 結合が開裂し、安定なケトン末端基をもつオリゴマーが得られる。

さらに精密な分子量制御はテンプレートを用いて行われる。古くは、ノボラック型フェノール樹脂 (分子量約 500) のアクリルあるいはメタクリル酸エステルを合成してラジカル重合し、加水分解すると、生成ポリマーは用いたテンプレートと同じ分子量であった。最近、剛直なテンプレートの方に CCl_3COO- 基 ($Mo(CO)_6$ と共存すると開始剤として働く) を、他端に $CH_2=C(CH_2SC_6H_5)COO-$ 基を CTA 基 [式 (4) 参照] として結合させ、これを用いて MMA を重合させた後、加水分解するとテンプレート鎖と同じ重合度 3 のオリゴマーが 41% 収率で合成された⁹⁾。

ラジカル重合で重合初期では正規分布に近いポリマー (分散度 2 付近) が得られる。分子量分布の規制は、古くから試みられ、St, MMA などの乳化重合系などで報告されているが、その後否定された。フッ化オレフィンのヨウ素移動重合でも単分散に近いポリマーが得られるが、通常のモノマーに適用できない欠点がある。構造制御の原点であるラジカル重合のリビング化 (アニオン重合にみられるような) が可能であるならば分子量分布の規制が期待されるが、後述するようなりビングラジカル重合モデル [式 (6) 参照] からは分子量分布の規制はできない⁹⁾。また、現在までラジカル重合から 2 以下の分散度をもつ高分子量ポリマーの合成には成功していない。

4. 末端基構造の制御

4-1. CTA を用いる方法

ラジカル重合で生成するポリマーの末端基構造は開始、停止および連鎖移動反応によってきまる。いま、開始剤 (R-R) と CTA (AB) を用いた重合で、通常の一分子停止が無視できる場合には、つぎの 2 種類の末端基構造よりなるポリマー (オリゴマー) が生成する。

用いた CTA の C_{tr} が比較的小さい (M_n が大きい) 場合には I の生成割合は高いが, C_{tr} が大きく (M_n が小さく) になると II の生成割合が増大する。したがって, CTA による末端構造制御ではこの点の留意が必要である。また, エチレン/ CCl_4 /BPO から II の純度 $\sim$ 100% のテロマー ($n < 5$) を得るためには, 生成物をさらに蒸留などにより分離して行われるが, 分子量の大きいオリゴマーでは両者の分離は不可能である。そこで, 両末端に同じ官能基をもつテレケリックオリゴマーを確実に合成するためには, 開始剤と CTA の双方に同じ官能基をもつものを使用して行われる。たとえば, 開始剤として 4,4'-アゾビス-4-シアノ吉草酸を, CTA としてジチオジグリコール酸を用いて種々のモノマーの重合を行うと, St や VAc などの電子供与性モノマーから, 両末端 COOH 基をもつテレケリックポリマーが収率よく得られる¹⁰⁾。ただし, MMA などの電子受容性モノマーでは C_{tr} が小さく, 分子量および末端基構造制御はできない。

4-2. iniferter 法

通常の開始剤を用いたラジカル重合では、停止は再結合と不均化でおこる。両反応のおこりやすさは、モノマー（生長ラジカル）の構造によってきまるため、反応条件を選択してもポリマーの末端基構造を制御することはできない。しかし、ある種の開始剤（R-R）を用いた場合には通常の二分子停止が無視でき、ポリマーの生成が一次ラジカル停止あるいは/また開始剤への連鎖移動のみでおこる場合がある。このような場合のポリマー生成反応は式（5）のごとく表わされる。

ここで、生成したポリマーの両末端には開始剤切片が結合し、このポリマー生成反応は開始剤結合へのモノマー分子の割り込み反応でおこなっていることになる。このような開始剤を *iniferter* とよび、これらを用いた高分子末端基の設計合成は *iniferter* 法とよばれ、種々の官能基オリゴマー、ブロック・グラフト・スターポリマー合成などに応用される [4-4, 参照]。

4-3. 均一系リビングラジカル重合モデル

いま、式 (5) のごとく重合して得られたポリマーの末端基がさらに iniferter として機能するときには、ポリマー末端から重合が開始され、ポリマー収率および分子量は重合時間と共に増大する。このような重合例と、iniferter の発想から、式 (6) のごとき均一系リビングラジカル重合のモデルを提案した（詳細は総説^{2)~4)}を参照のこと）。ただし、PRT および CT はそれぞれ一次ラジカル停止および iniferter 結合への連

鎖移動である。

ここで、C-B 結合は iniferter として機能する結合で、その解離により **a** および **b** が生成する。**a** は生長ラジカルでモノマーと反応して生長し、**b** は開始能をもたない安定なラジカルで PRT にのみ関与する。したがって、C-B 結合は生長ラジカルの休止種 (dormant) とみることができる。

いま、重合が厳密に式 (6) に従って進むなら、重合は見かけ上リビング重合の特徴を示す。すなわち、(i) 生成ポリマーの分子量は重合率と共に増大、(ii) 末端 iniferter 基数は重合率に関係なく一定、(iii) 第二モノマーを加えると容易にブロックポリマーが生成する (詳細は文献 4) 参照)。しかし、リビング重合の特徴である分子量分布の規制はできず、逆にそれは重合率と共に幅広くなる。これは、C-B 結合のラジカル解離速度が生長速度に比べて極めて遅く、かつ生長ラジカルとモノマーの反応は連鎖的におこるためである。後述の BDC や XDC を用いたりビングラジカル重合では、ブロックポリマーの収率などからリビング性は 70~80% である。

4-4. iniferter 法によるポリマーの設計合成

詳しくは別稿^{3,4)}を参照していただくとして、高分子設計によく用いられる光 iniferter にジチオカルバメート (-SC(S)Net₂ 基を-SR と略す)化合物がある。次に機能別におもなものをあげておく。

BDC および XDC は、それぞれ一および二官能基の光 iniferter であり、これらによる St の光重合は均一系で、しかもリビング的に進行し、官能基あたり同じ濃度条件では同じ速度で重合し、単離した XDC からのポリマーの M_n は BDC からのその 2 倍となる (リビングラジカル重合)。これはさらに一および二官能性の高分子光 iniferter として働き、それぞれ AB および ABA 型ブロックポリマーが合成される。

同様に、TDC および DDC はそれぞれ三および四官能性の光 iniferter として機能し、スターポリマー、スターブロックポリマー合成や条件を選択すると架橋ポリマー合成にも応用される。また、VDC はモノマー iniferter とよばれ、光重合に用いるとマクロモノマー iniferter が、St などとラジカル共重合すると任意の多官能基をもつポリマー iniferter (PVDC) が得られる。これらはグラフトポリマー、くし型ポリマー、さらには架橋ポリマーの設計合成に応用される。

5. 主鎖構造の制御

さきに述べたように、主鎖構造はモノマーの構造できめられる。それから生じる生長ラジカルは反応性が高く、各素反応の選択性は低い。生長ラジカルの中だけでも、共役モノマーから生成した生長ラジカルは、非共役モノマーからのそれと比べて低反応性で、より選択性は大きい。このため、St や MMA のような共役モノマーの重合から得られるポリマーは、多分散で立体規則性は発現しないものの、分岐などの異常構造を含まない比較的規則的な H-T 構造からなる高分子量ポリマーである。

5-1. 頭-頭 (H-H) 構造・頭-尾 (H-T) 構造の制御

非共役モノマーである VAc や VC の重合 (60°C) からは 2~3% H-H 単位を含むポリマーが生成する。H-H と H-T 付加の活性化エネルギー差 ($\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) は 1.3 (VAc)~2.8 (トリフルオロ VAc) [St では $9 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ (計算値)] である。高温で重合を行うと H-H 単位が増えるが、さほど大きな効果はなく、分子量は著しく小さくなる。

同様に、アリルモノマー、たとえば酢酸アリルやフタル酸アリルプロピルの重合 (80°C) から H-H 単位に富むポリマー (8.5% と 14%) が得られるが、たとえば高温で重合を行っても、高分子量で ~100% H-H ポリマーは得られない。ただし、環化重合では H-H 環化単位が ~100% 生成する場合がある (5-2. 参照)。

しかし、~100% H-H 単位からなるポリマーは交互共重合法などにより合成される¹¹⁾。たとえば、エチレンとマレイン酸ジメチルの交互共重合体は H-H ポリアクリル酸メチル (PMA) である。100% H-T

PMA はアクリル酸メチルのラジカル重合より得られる。また、エチレンと無水マレイン酸の交互共重合後、高分子反応でエステル化することにより種々の H-H ポリアクリル酸エステルが合成される。

5-2. 環化重合における環化率および環構造制御

1,6-ジビニルモノマーの重合では生長ラジカルの分子内 H-T (a) および H-H 環化付加 (b) とモノマーとの分子間 H-T 付加 (c) が競争しており、環化単位 (5 または 6 員環) とペンダント二重結合単位が生成する [式 (7)]。 (c) の反応がおこりやすいときにはゲル化するが、(a) あるいは (b) が優先すると可溶性ポリマーが得られる。

このように環化重合における構造制御は、環化率と環員数の制御にしばられる。もちろん両制御ともジビニルモノマーの構造 (置換基を含めた) が支配因子であることはいうまでもない。用いたジビニルモノマーと同じ二重結合をもつモノビニルモノマーが立体効果のため単独重合しない (H-T 付加をおこさない) 場合であるジメチルジアリルアンモニウム塩および *N*-置換ジメタクリロイルアミド¹²⁾ がこの例で、(b) の反応を繰り返して ~100% 近い環化率で 5 員環単位よりなるポリマーが得られる。

また、環化率の制御には、モノマー濃度と重合温度が重要である。環員数の制御もモノマーの構造と重合条件を制御するとよい。後者については重合温度を高くすると (a) の反応がおこりやすくなり、6 員環単位が増大する。また、ジアリルモノマーの重合では極性溶媒中、低モノマー濃度で行うと 5 員環単位が増大する¹³⁾。

5-3. 立体規則性の制御

ラジカル重合による構造規制で最も遅れているのが立体規則性の制御である。これまでも述べてきたように、この場合にもモノマーの構造が重要因子である。たとえば、メタクリル酸エステルの構造と立体規則性の関係は、メチル、*t*-ブチル、シクロヘキシルエステルのラジカル重合ではほとんど変化しないが、トリチルやジフェニル-2-ピリジルエステル¹⁴⁾ では、かさ高い置換基のために生長鎖がらせん状構造をとり、イソタクチシチーが大きく増大する ($mm = 64 \sim 86\%$)。

モノマーを錯体化させ、反応性を変化させると従来とは異なる立体構造をもつポリマーが得られることが期待できる。MMA はルイス酸と容易に錯体を形成し、 R_p , M_n , 交互共重合性が増大するが、立体規則性にはあまり影響しない。しかし、最近、 BCl_3 を用いた低温での重合から、90% 近いヘテロトリアドからなる MMA と St の交互共重合体を得られた¹⁵⁾。また、包接化など重合場を利用した規則性重合の例がある¹⁶⁾。たとえば、ペルヒドロトリフェニレンをホストとして用いたジエン類の重合から、結晶性のトランス-1,4-イソタクチックポリマーが得られる。

6. 分岐構造の制御

エチレン, VAc, VC など非共役モノマーのラジカル重合で生成するポリマーには短鎖分岐と長鎖分岐が含まれる。前者は、生長ラジカルの異性化 (back-biting) で生成するが、後者は生成ポリマーとの反応で形成される。したがって、前者は重合率に関係しないが、後者は重合の進行とともに起こりやすくなる。また、いずれの分岐も重合温度が高くなると起こりやすくなる。

ポリマー中の分岐構造を制御するためには、必要な

長さの枝をもつモノマー、またはマクロモノマーとの共重合によって行われる。これらの二重結合の共重合反応性は相当する低分子モノマーに等しいと仮定される。

文 献

- 1) 高分子学会: ミクロシンポジウムテキスト, 82/3, 84/3, 86/6, 88/9, 90/2
- 2) 大津隆行: 高分子, **33**, 222 (1984)
- 3) 大津隆行: 高分子, **37**, 248 (1988)
- 4) 大津隆行: 松本章一, 吉岡正裕: 季刊化学総説, 学会出版センター, 印刷中.
- 5) 大津隆行: 改訂高分子合成の化学, 化学同人 (1979); ラジカル重合 I, II, 化学同人 (1971)
- 6) 大津隆行: 化学, **46**, 436 (1991)
- 7) G.F. Meijs *et al.*: *Macromolecules*, **21**, 3122 (1988); *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **9**, 547 (1988)
- 8) B. Yamada *et al.*: *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **11**, 513 (1990)
- 9) K.S. Feldman *et al.*: *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 5850 (1987)
- 10) 大津隆行ら: 高分子学会予稿集, **36**, 1637 (1987)
- 11) T. Otsu *et al.*: *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **19**, 2377, 2391, 2405 (1981)
- 12) 小平俊之: 84/3 ミクロシンポジウム, テキスト p.13 (1984)
- 13) 松本 昭: 82/3 ミクロシンポジウム, テキスト p.13 (1982)
- 14) Y. Okamoto *et al.*: *Polym. J.*, **15**, 851 (1983)
- 15) Y. Gotoh *et al.*: *Chem. Lett.*, **1991**, 53
- 16) K. Takemoto *et al.*: *J. Macromol. Sci.-Rev.*, **C18**, 83 (1980)

先端高分子材料シリーズ〈全4巻〉

(社)高分子学会編

編集委員長 古川 淳二 京都大学名誉教授

高分子科学および工業の新しい発展を担う先端高分子材料の分子設計、合成、成形加工を中心とし、基礎科学も疎かにせず、一方最先端の研究開発の動向にも十分目配りした本格的な研究・技術書シリーズ。

1巻 高性能液状ポリマー材料

A5判 384頁 定価9,270円

3巻 高性能ポリマーアロイ

A5判 380頁 定価9,270円

2巻 高性能芳香族系高分子材料

A5判 382頁 定価9,270円

4巻 高性能高分子系複合材料

A5判 380頁 定価9,270円

価格は消費税込みです。

丸善

(出版事業部) 〒103 東京都中央区日本橋 3-9-2 第二丸善ビル 営業 (03) 3272-0391 編集 (03) 3272-0393