ラジカル重合法によるポリオレフィンの機能化

小島 慎二
Shinji Kojima

ラジカル重合法ポリオレフィンの代表例として高圧法ポリエチレン (LDPE) があげられる。このポリエチレンの機能化はラジカル重合法によって極性基を導入することによって行われ、多数の特殊、機能性ポリエチレンが工業化されている。機能化の方法としては、共重合、グラフト変性、高分子反応、低分子量化、複合化などが考えられる。本稿では共重合法とグラフト変性法による機能性ポリエチレンをとりあげ、最近注目されているポリマーアロイへの応用例について紹介する。

1. エチレン-メタクリル酸グリシジル共重合体

メタクリル酸グリシジル (GMA) とエチレンとの共重合体 (EGMA) はエポキシ基を含有する反応性ポリマーであり、このエポキシ基を利用して架橋させたり、活性水素化合物との高分子反応によって、各種ポリマーに機能性を付与できる¹⁾。EGMA の構造式を図1の (1) に示す。EGMA はエンジニアリング樹脂とのアロイ化によって、特にエンジニアリング樹脂の欠点である耐衝撃性を著しく改良する。その例としてポリエステル (PES) やナイロン (PA) への添加があげられるが、その機構を図1の (2), (3) に示す。このようなエポキシ基の反応性の利用による各種のポリマーアロイの改良剤および相溶化剤の特許が出願されている²⁾。

2. マクロモノマーとの共重合体

マクロモノマーは、グラフトポリマー合成の前駆物質として末端に重合性官能基を有する高分子モノマーである³⁾。末端基の種類としては、メタクリロイル基、ジヒドロキシル基、ジカルボキシル基があり、特にエチレンとのラジカル共重合やポリエチレンへのグラフト反応をする場合にはメタクリル基の重合性を利用して種々の機能性グラフトポリエチレンが製造可能である。上記の EGMA にさらにマクロモノマーを共重合し、相溶化するポリマーの機能や構造をもった化合物を側鎖にグラフト重合することにより、相溶化剤の性能をもたせる三元共重合体が開発されている。

3. グラフト変性法による機能化

図1 機能性ポリエチレン

ポリエチレンは構造的にはパラフィン類に相当することから、イオン反応に対しては極めて安定であるがある種のラジカル反応に対しては十分活性であるので種々の官能基を導入できる。上記 EGMA をベースに各種樹脂をグラフトし、エンジニアリング樹脂の相溶化剤として研究開発されている⁴⁾。この構造式を図1の (4) に示す。このグラフト体は官能基を有するポリマーと反応可能で、さらに側鎖のビニルポリマーによって他ポリマーとの相溶化が可能である。

以上に記したように、最近特殊ポリエチレンの中でも従来の一官能性でなく、二官能性、三官能性を備えたポリエチレンが多数特許の中に登場し、一部上市もされている。これらの特殊、反応性ポリエチレンは今後ますます増加するものと思われる。

文 献

- 1) 田辺立兵: ファインケミカル, **14** (8), 5 (1985)
- 2) du Pont, 特公昭 55-44108, 特公昭 59-28223; 東レ, 特開昭 56-30460, 特開昭 58-154757, 特公昭 58-47419; 住友化学, 特開昭 57-108153, 特開昭 57-123251, 特開昭 57-125253; 日本石油化学, 特開平 1-48853, 特開平 1-48846
- 3) 東貴四朗, 村井和子: ポリマーダイジェスト, **39** (8), 26 (1987)
- 4) 鈴木新吉, 森屋泰夫: 高分子論文集, **45** (11), 867 (1988)

(日本石油化学 (株) 合成樹脂本部工業樹脂グループ・グループリーダー, 専門=ポリオレフィンの機能化)