付加開裂型連鎖移動剤を利用した生長末端の変換と応用

渡辺恭成

日本油脂(株)化成品研究所
Yasumasa WATANABE

生長末端または鎖中にある高分子ラジカルの反応制御を考える上で、低分子有機ラジカルの反応はそのモデルとなり大いに役立つ。最近の付加開裂反応の高分子化学への応用はその代表例といえる。本稿では、付加開裂反応を利用した高分子ラジカル反応制御の最近の展開について概説する。

付加開裂反応とは、ラジカルの二重結合への付加、そしてその付加体ラジカルの β -開裂を伴う一連の反応であり、有機合成分野ではすでにC-C結合生成反応として利用されていた¹⁾。従来、この反応はC-Sn、C-S、C-H

ロゲン結合の開裂を伴うのが一般的であったが、われわれは、C-C 結合が容易に開裂する新しい有機ラジカル反応を見いだした。α-メチルスチレンダイマー (MSD) は、C, H のみから構成される芳香族炭化水素であり、ラジカル付加攻撃を受けやすいスチレン性二重結合を分子内に有する。MSD と (AIBN) から生成する炭素中心ラジカルとの反応を検討した結果、下式に示すように、MSD の C-C 結合が容易に開裂し、定量的にクミルラジカルが遊離してくることがわかった²⁾。C-C 結合の生成と C-C 結合の開裂が同時に起こる興味深い反応といえる。

MSD の付加開裂反応は、ラジカル重合の連鎖移動反応に適用できる。例えば、MSD の存在下でスチレンの熱重合を行うと効果的に分子量が制御できる。そして、付加、開裂、クミルラジカルによる再開始の一連の連鎖移動反応を経て、下記構造のポリマーが生成する³⁾。つまり、MSD の最も弱い C-C 結合にポリマー鎖が挿入された構造となる。このポリマーは末端がビニル構造となるため、いわゆるマクロモノマーとして利用できる。例えば、アクリル酸エチルとは容易に共重合し、グラフト共重合体が得られる。

われわれはさらに、MSDの付加開裂反応をポリエチレンの架橋反応制御へと展開した⁴⁾。過酸化物を用いる

ポリエチレンの架橋は通常 2 段階の工程で行われる。約 120°C での混鍊工程と 200°C 近辺での架橋工程である。従来、混鍊時において過酸化物が一部ラジカル分解し、それにより引き起こされる架橋体の生成（焼け；スコッチ）が大きな問題とされていた。そこで、架橋反応系に MSD を添加したところ、混鍊時において効果的にスコッチが抑制されることが見いだされた。さらに架橋工程における顕著な架橋度の上昇が認められた。スコッチ防止と架橋度の上昇は相反する現象であり、単一のメカニズムでは説明できない。そこで、この反応機構について詳細に検討した結果、下スキームに示すような 2 段階機構により架橋反応が進行することがわかった⁵⁾。すなわち、初期過程において付加開裂反応が起こり、スコッチは抑制される。この時、ポリマー鎖中に活性ビニル基が導入される。そして、本架橋段階においては、そこが架橋活性点となり、ポリマー鎖が効率よくリンクされ架橋度が大きく上昇する。MSD がその姿を変えながらまったく相反する作用効果を示した興味ある例といえる。

このように、付加開裂反応は生長末端またはポリマー鎖中ラジカルを容易に制御、変換できる魅力ある反応である。新規付加開裂化合物のデザインおよび新規用途の開拓により、今後のさらなる進展が期待される。

文 献

- 1) G. E. Keck, J. B. Yates: *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 5829 (1982)
- 2) Y. Watanabe, H. Ishigaki, H. Okada, S. Suyama: *Polym. J.*, **29**, 733 (1997)
- 3) Y. Watanabe, H. Ishigaki, H. Okada, S. Suyama: *Chem. Lett.*, 1089 (1993)
- 4) S. Suyama, H. Ishigaki, Y. Watanabe, and T. Nakamura: *Polym. J.*, **27**, 371 (1995)
- 5) S. Suyama, H. Ishigaki, Y. Watanabe, and T. Nakamura: *Polym. J.*, **27**, 503 (1995)

(日本油脂(株)化成品研究所・主事, 専門=有機過酸化
物の化学、ラジカル重合)

Transformation of Growing Polymer Radicals Using Addition-Fragmentation Chain Transfer Agents and Its Application