カーボンブラック表面からのラジカルグラフト重合に及ぼすビニルモノマーの e 値の効果

藤木一浩・坪川紀夫*・曽根康夫*

(平成元年7月13日受理)

Effect of e -Value of Vinyl Monomers on the Radical Graft Polymerization from Carbon Black Surface

Kazuhiro Fujiki, Norio Tsubokawa*, and Yasuo Sone*

Graduate School of Science and Technology, Niigata University

*Faculty of Engineering, Niigata University, Ikarashi 2-nocho, Niigata 950-21, Japan

The effect of e -value of vinyl monomers on the radical graft polymerization initiated by azo or peroxyester groups introduced onto carbon black surface was investigated. In the presence of carbon black having azo-groups (CB-Azo), the polymerization of vinyl monomers with positive e -value, such as methyl methacrylate, was initiated to give polymer-grafted carbon black. Although the polymerization of vinyl monomers with negative e -value, such as styrene, initiated by CB-Azo was retarded, the corresponding polymer was also grafted onto the surface. On the other hand, carbon black having peroxyester groups (CB-POE) was capable of initiating the polymerization of vinyl monomers with positive e -value, but incapable of that with negative e -value. Therefore, vinyl polymers with negative e -value were unable to graft onto carbon black by use of CB-POE. A similar tendency was observed in the polymerization initiated by 4,4'-azobis (4-cyanopentanoic acid) or *t*-butyl peroxybenzoate, as a model compound of initiating groups on the carbon black surface, in the presence of untreated carbon black: the polymerization of styrene initiated by *t*-butyl peroxybenzoate was remarkably retarded by carbon black. These results indicate that the radical graft polymerization initiated by initiating groups introduced onto carbon black surface is affected by e -value of vinyl monomers.

KEYWORDS: Grafting from carbon black, Vinyl monomer, e -Value, Azo group, Peroxyester group

1. 緒 言

カーボンブラック (CB) は、ゴム等の補強充てん剤や黒色顔料として古くから利用されてきている。また最

近では、導電性や耐熱性が注目され、新しい機能素材の一つとして見直されており、すでに、ポリマー中へCBを分散させた導電性複合材料が、面状発熱体や静電気防止材料として実用化されている。しかしながら、CBをポリマー中へ均一に分散させることは容易ではなく、しかもポリマー中のCBの分散状態が、材料の強度や電気的性質に大きな影響を及ぼすことが知られている。また、

新潟大学大学院自然科学研究科

*新潟大学工学部応用化学科：〒950-21 新潟市五十嵐2の町8050

CB を多量に配合すると、樹脂の硬化不良が生じたり材料の強度が低下するので、このような問題を解決するためには、CB 表面の改質が不可欠である。

著者らは、CB のグラフト化による粒子表面の改質反応について、いろいろな角度から検討を重ねてきた^{1), 2)}。たとえば、CB 表面に存在するカルボキシル基やフェノール性の水酸基などの官能基を利用して、CB 表面へアニオン、あるいはカチオン重合開始点を導入し、粒子表面からポリマーを生長させると、効率よく CB 表面へポリマーがグラフトすることを見出している³⁾⁻⁶⁾。

一方、ラジカル重合系によるグラフト反応は、従来、CB の存在下で過酸化ベンゾイルや 2,2'-アゾビスイソブチロニトリルなどの開始剤を用いて、ビニルモノマーの重合を行い、生成する生長ポリマーラジカルを CB 表面に捕えさせる方法で行われてきたが、この方法では、非グラフトポリマーの生成が優勢となるため、グラフト率の大きなものを得ることは困難であった⁷⁾⁻⁹⁾。

最近我々は、CB 表面へ導入したアゾ基¹⁰⁾や、パーオキシエステル基¹¹⁾により、ビニルモノマーのラジカルグラフト重合が開始されることを見出した(式(1), 式(2))。

ところで、ビニルモノマーの反応性を決定する因子の一つとして、Alfrey と Price によって提起された「 e 値」という概念^{12), 13)}がある。これは、モノマーのビニル基の分極の効果、すなわち、二重結合の電子密度が重合反応に及ぼす影響を表した尺度であり、ビニルモノマーの置換基が、電子吸引性の場合は e 値は正となり、置換基が電子供与性の場合は、 e 値は負となることが知られている。

CB 存在下におけるラジカル重合においては、用いる開始剤の種類ばかりでなく、モノマーの e 値によっても、重合性が大きな影響を受けることが見出されている⁷⁾⁻⁹⁾。従って、グラフト化による CB 界面の精密制御にあたって、CB 表面からのグラフト重合に及ぼすビニルモノ

マーの e 値の効果の究明は、不可欠の問題である。

そこで、本研究では、CB 表面にラジカル重合開始基としてアゾ基およびパーオキシエステル基を導入し、CB 表面からポリマーを生長させるグラフト重合系において、ビニルモノマーの e 値が重合性にどのような影響を及ぼすかを、CB の存在下でラジカル開始剤を用いる重合系と、比較検討することにした。

2. 実験

2.1 CB と試薬

実験に用いた CB は、チャンネル系の Neospectra II (Columbian Carbon Co. 製) であり、その粒子径は 13nm, BET 比表面積は 906 m²/g である¹⁴⁾。また、粒子表面のフェノール性水酸基、カルボキシル基の量は、それぞれ 0.24 meq/g および 0.40 meq/g であった。CB は、使用前に 110°C で十分真空乾燥させた。

トリレンジイソシアナート (TDI) は、和光純薬工業(株)の一級品を窒素雰囲気下で減圧蒸留して精製し、使用前に再度蒸留した。

4, 4'-アゾビス (4-シアノバレリン酸) (ACV) は、大塚化学(株)製を、また、*t*-ブチルヒドロパーオキシド (*t*-BuOOH) と *t*-ブチルパーオキシベンゾエート (BPOB) は、日本油脂(株)製をそのまま用いた。

ジオキサンは、金属ナトリウム上で還流した後、蒸留して使用した。また、ジメチルスルホキシド (DMSO) は、水酸化カルシウムで脱水した後、減圧蒸留した。

スチレンは、関東化学(株)の一級品を常法により精製し、酸化バリウムで脱水した後、減圧蒸留した。メタクリル酸メチル (MMA) は、和光純薬工業(株)の特級品を常法により洗浄した後、無水硫酸ナトリウムで脱水し、減圧蒸留を繰り返して精製した。アクリロニトリルは、一級品を常法により精製した後、常圧蒸留した。*N*-ビニル-2-ピロリドン、メタクリル酸グリシジルは、関東化学(株)の一級品を、4-ビニルピリジン、アクリル酸は、和光純薬工業(株)の一級品を、メタクリル酸 2-ヒドロキシエチルは、東京化成工業(株)の一級品を、それぞれヒドロキノン存在下で減圧蒸留した。酢酸ビニル、メチルビニルケトン、関東化学(株)の一級品を常圧蒸留して使用した。

2.2 CB 表面へのアゾ基の導入¹⁰⁾

200ml のナス型フラスコに、十分真空乾燥させた CB を 5.0g, TDI 1.0ml, DMSO 100ml, 及び少量の α -ピコリンを加え^{15), 16)}、窒素雰囲気下、マグネチックスターでかきまぜながら、60°C で 4 時間反応させた。反応後、容器を水冷してから、ACV を 4.0g 加え、引き続き 25°C で 8 時間反応させた。反応後、遠心分離により

CBを沈降させてから、メタノールを加えて十分洗浄し、未反応のACVや溶媒などを除去した。得られたCBは、室温で真空乾燥させた後、冷暗所に保存した。CB表面に導入されたアゾ基の量は、元素分析によって求めた。

2.3 CB表面へのパーオキシエステル基の導入¹¹⁾

200mlのナス型フラスコに、十分真空乾燥させたCBを5.0g、アジピン酸ジクロリド2.5ml、ジオキサン100ml、およびピリジン1.2mlを加え、窒素雰囲気下、マグネチックスターラでかきまぜながら、50°Cで12時間反応させた。反応後、容器を水冷してから、*t*-BuOOHを6ml加え、引き続き20°Cで12時間反応させた。反応後、遠心分離によりCBを沈降させてから、メタノールを加えて十分洗浄し、未反応の*t*-BuOOHや溶媒などを除去した。得られたCBは、室温で真空乾燥させた後、冷暗所に保存した。CB表面に導入されたパーオキシエステル基の量は、ヨウ素滴定法によって求めた¹⁷⁾。

2.4 重合方法

重合管に、CBを0.3g、モノマーを10ml仕込み(未処理のCB存在下で、開始剤を用いる重合の場合は、これに所定量のACVあるいはBPOBを加え)、高真空下で封管とした。重合は、70°Cの恒温水槽中に設けた回転支持棒に封管を固定し、重合管の上下を、毎分60回の速さで交替させながら行った。反応後、生成物を多量の沈殿剤中に注いで、CBを含むポリマーを沈殿させた。沈殿物をろ別し、40°Cで恒量になるまで真空乾燥させてから秤量し、次式に従って重合率を算出した。

$$\text{重合率(\%)} = \frac{\text{重合生成物(g)} - \text{仕込みCB(g)}}{\text{仕込みモノマー(g)}} \times 100$$

2.5 グラフト率およびグラフト効率

生成物を、ポリマーの良溶媒中へ分散させて、10⁴ rpmで遠心分離を行い、CBを完全に沈降させた。ついで、沈降したCBを円筒ろ紙へ移し、ソックスレー抽出を行い、残存する非グラフトポリマーを完全に除去した。グラフト率およびグラフト効率は、次式により算出した。

$$\begin{aligned} \text{グラフト率(\%)} &= \frac{\text{グラフト化したモノマー(g)}}{\text{CB(g)}} \times 100 \\ \text{グラフト効率(\%)} &= \frac{\text{グラフト化したモノマー(g)}}{\text{生成した全ポリマー(g)}} \times 100 \end{aligned}$$

3. 結果と考察

3.1 CB表面への重合開始基の導入量

CB表面へのアゾ基あるいはパーオキシエステル基の導入は、式(3)および式(4)の方法により行った^{10), 11)}。

元素分析によって求めたアゾ基の導入量、およびヨウ

素滴定によって求めたパーオキシエステル基の導入量を、Table 1に示した。このようなCB表面上の重合開始基により、ビニルモノマーのラジカルグラフト重合が開始される(式(1)、式(2))。

Table 1 The amount of azo or *t*-butyl peroxyester groups introduced onto carbon black surface.

Carbon black	Initiating groups introduced (meq/g)
CB~NHCO-R-N=N-R-COOH (CB-Azo)	0.30
CB~CH ₂ CO-O-O-(<i>t</i> Bu) (CB-POE)	0.04

3.2 アゾ基を導入したCBを用いた場合

Fig. 1に、アゾ基を導入したCB(CB-Azo)を用いて、*e*値が正のMMAの重合を行ったときの、時間と重合率、およびグラフト率との関係を示した。これからわかるように、未処理のCBの存在下では重合は全く進行しない。これは、CBが重合禁止剤として作用するためである¹⁸⁾⁻²¹⁾。これに対して、CB-Azoの存在下ではMMAの重合が開始され、グラフト率は約40%に達することがわかった。また、グラフト効率は約30%であった。

さらに、未処理のCBをACVで処理した後、メタノールで十分洗浄したCBには、重合の開始能力は認められなかった。従って、CBに吸着されて残存しているACVによる重合は、無視できるものと考えられる。このことから、この系でのMMAの重合は、CB表面に導入されたアゾ基によって開始されていることが明らかである。

Fig. 2には、未処理のCB存在下で、開始剤としてACV(Fig. 1で示したCB-Azo表面に存在するアゾ基と等量)を用いて、MMAの重合を行った結果を示した。

Fig. 1 Polymerization of MMA initiated by CB-Azo. CB-Azo, 0.30 g; MMA, 10.0 ml; 70°C.

Fig. 2 Polymerization of MMA initiated by ACV in the presence of untreated CB. CB, 0.30 g; ACV, 0.09 mmol; MMA, 10.0 ml; 70°C.

○: in the absence of CB.

●, ▲: in the presence of CB.

これから、ACVを開始剤に用いると、CBは重合遅延剤として作用することがわかる。このような結果は、CBの存在下で、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリルを開始剤に用いて、ビニルモノマーの重合を行ったときの結果⁷⁾⁻⁹⁾と類似している。これは、ACVの作用でCB表面に生成する遊離ラジカルに対して、生長ポリマーラジカルと開始剤ラジカルとの競争反応が起こり、その結果、CBは重合遅延剤として作用するためと推察できる。なお、Fig. 2の系で得られたCBへのポリMMAのグラフト率は約20%であり、グラフト効率は約1%であった。

このような結果は、生成するポリマーの一部はCB表面にグラフトするが、大部分は、非グラフトポリマーとなることを示唆している。従って、Fig. 1に示したように、CB表面に導入したアゾ基によって開始される重合系の方が、効率よくCB表面へポリMMAがグラフトできることが明らかである。

Fig. 3には、CB-Azoを用いて、 e 値が負のスチレンの重合を行ったときの結果を示した。この系でも、未処理のCB存在下では、CBの重合禁止作用により、重合

Fig. 3 Polymerization of styrene initiated by CB-Azo. CB-Azo, 0.30 g; styrene, 10.0 ml; 70°C.

は全く進行しないのに対して、CB-Azoの存在下では重合が開始されることがわかる。重合率は約2%程度であるが、CBへのポリスチレンのグラフト率は、約30%に達した。また、グラフト効率は約45%であった。

Fig. 4には、未処理のCBの存在下で、ACV(Fig. 3のCB-Azoのアゾ基と等量)を開始剤に用いて、スチレンの重合を行ったときの結果を示した。この系でも、CBの存在下では重合が遅延され、ポリスチレンのグラフト率、およびグラフト効率は、それぞれ10%および4%であり、Fig. 3の系と比べて、非グラフトポリマーの生成が優勢であることを物語っている。

Fig. 1とFig. 3とを比較すると、CBによる重合の遅延の効果は、 e 値が正のMMAの系よりも、 e 値が負のスチレンの系でより大きいことがわかる。このような現象は、ACVを開始剤に用いたFig. 2とFig. 4の系でも認められ、CBは、 e 値が負のモノマーの系で、より強力な重合遅延剤として作用することがわかった。

Table 2には、CB-Azoを用いて、 e 値の異なる種々

Fig. 4 Polymerization of styrene initiated by ACV in the presence of untreated CB. CB, 0.30 g; ACV, 0.09 mmol; styrene, 10.0 ml; 70°C.
○: in the absence of CB.
●, ▲: in the presence of CB.

Table 2 Polymerization of various vinyl monomers initiated by CB-Azo.

Monomer	<i>e</i> -value	Conversion (%)	Grafting (%)
<i>N</i> -Vinyl-2-pyrrolidone	-1.14	2.6	74.3
Styrene	-0.80	2.0	28.5
4-Vinylpyridine	-0.28	10.3	79.9
Vinyl acetate	-0.22	2.3	20.5
2-Hydroxyethyl methacrylate	0.20	1.7	24.0
Methyl methacrylate	0.40	4.7	40.0
Glycidyl methacrylate	0.57	10.6	87.5
Methyl vinyl ketone	0.68	4.6	35.2
Acrylic acid	0.77	6.2	64.8
Acrylonitrile	1.20	13.1	76.2

CB-Azo, 0.30 g; monomer, 10.0 ml; 70°C.

のビニルモノマーの重合を行った結果を示した。重合の進行には差が認められるが、*e* 値の正負にかかわらず、すべてのモノマーの重合が開始され、CB 表面にそれぞれのポリマーがグラフトすることがわかる。

3.3 パーオキシエステル基を導入したCBを用いた重合

Fig. 5 に、パーオキシエステル基を導入したCB(CB-POE)を用いて、MMA の重合を行ったときの結果を示した。これから、CB-POE により MMA の重合が開始され、CB 表面へのポリ MMA のグラフト率は45%に達することがわかる。また、グラフト効率は約40%であり、CB 表面へ効率よくポリ MMA がグラフトしていることを示している。なお、このような系でも、未処理のCB

Fig. 5 Polymerization of MMA initiated by CB-POE. CB-POE, 0.30 g; MMA, 10.0 ml; 70°C.

Fig. 6 Polymerization of MMA initiated by BPOB in the presence of untreated CB. CB, 0.30 g; BPOB, 0.012 mmol; MMA, 10.0 ml; 70°C.
○: in the absence of CB.
●, ▲: in the presence of CB.

に *t*-BuOOH を吸着させただけのCBには、重合の開始能力が認められなかったため、CB 表面に導入したパーオキシエステル基が、重合開始活性点となっていることが明らかである。

Fig. 6 には、CB 表面上のパーオキシエステル基のモデルとして、開始剤に BPOB を、パーオキシエステル基の導入量と等量用いて、未処理のCB 存在下で MMA の

重合を行ったときの結果を示した。CBの存在下では、若干の誘導期の後、CBの存在しない系とほぼ同じ速度で、重合が進行することがわかる。しかしながら、CB表面へのポリ MMA のグラフト率は約15%であり、グラフト効率 η は0.5%にすぎない。従って、このような系では、CBは重合禁止剤として作用し、誘導期の後は、非グラフトポリマーの生成が、きわめて優勢に起ることがわかった。

ところで、BPOBを開始剤に用いた MMA の重合の様子は、Fig. 5 に示した CB-POE の場合とは、著しく異なっている。Fig. 1 に示した CB-Azo を用いて重合を行った結果についても同様であるが、CB 表面に導入した重合開始基からポリマーが生長する系では、CB 存在下での重合系とは違って、重合はdead-end型となることがわかる。これは、CB 存在下での重合系は、開始剤がモノマーに溶解しているのに対して、CB 表面からの重合系では、重合開始基がCB表面上に存在するという差異に基づくものと推察されるが、さらに詳細な検討が必要である。

Fig. 7 には、CB-POEを用いて、 e 値が負のスチレ

Fig. 7 Polymerization of styrene initiated by CB-POE. CB-POE, 0.30 g; styrene, 10.0 ml; 70°C.

ンの重合を行った結果を示した。 e 値が正のMMAの系 (Fig. 5) とは異なり、この系では著しく重合が遅延され、重合率は1%にも満たなかった。

また、Fig. 8 には、未処理のCB存在下でBPOBを開始剤に用いて、スチレンの重合を行った結果を示した。この系でも、CBが存在すると重合が著しく遅延され、CB-POEの系 (Fig. 7) と同様の傾向を示すことが明らかである。このような結果は、Fig. 4 に示したACVを開始剤に用いた系とは対照的であった。

Fig. 8 Polymerization of styrene initiated by BPOB in the presence of untreated CB. CB, 0.30 g; BPOB, 0.012 mmol; styrene, 10.0 ml; 70°C.

○: in the absence of CB.

●, ▲: in the presence of CB.

ところで、CBの存在下で、過酸化ベンゾイルを開始剤に用いて e 値が負のスチレンの重合を行うと、著しい重合遅延現象が観察されることが報告されている⁷⁾⁻⁹⁾。そこで、CB-POEを用いたグラフト重合に及ぼす、モノマーの e 値の効果をさらに明らかにするために、 e 値の異なる種々のビニルモノマーの重合を行った。その結果をTable 3に示した。

Table 3 Polymerization of various vinyl monomers initiated by CB-POE

Monomer	e -value	Conversion (%)	Grafting (%)
<i>N</i> -Vinyl-2-pyrrolidone	-1.14	0.9	9.8
Styrene	-0.80	0.5	5.2
4-Vinylpyridine	-0.28	0.9	7.6
Vinyl acetate	-0.22	0.2	2.3
2-Hydroxyethyl methacrylate	0.20	2.7	36.9
Methyl methacrylate	0.40	3.8	45.6
Glycidyl methacrylate	0.57	5.6	86.7
Methyl vinyl ketone	0.68	2.4	33.4
Acrylic acid	0.77	20.9	124.4
Acrylonitrile	1.20	10.8	77.5

CB-POE, 0.30 g; monomer, 10.0 ml; 70°C.

CB-POEを用いると、 e 値が負の*N*-ビニル-2-ピロリドン、スチレン、4-ビニルピリジン、および酢酸ビニルなどに対しては、重合が著しく遅延されることがわかる。

これに対して、 e 値が正のモノマーに対しては、CB 表面からグラフト重合が進行し、高グラフト率のものが得られることが明らかである。従って、CB-POE を用いると、 e 値が負のモノマーのグラフト重合は、困難であることが明らかになった。

なお、Table 1 からわかるように、CB 表面へのアゾ基とパーオキシエステル基の導入量については、大きな差（パーオキシエステル基はアゾ基に対して約13%）が認められる。このことが、グラフト重合に何らかの影響を及ぼしているとも考えられるが、ここで得られた、モノマーの e 値によってグラフト重合性が大きく異なるという結果に対しては、本質的な影響はないものと考えられる。

4. 総 括

CB 表面からポリマーを生長させるラジカルグラフト重合の系においても、モノマーの e 値が、重合性に大きな影響を及ぼすことが明らかになった。すなわち、アゾ基を導入した CB では、 e 値が負のモノマーに対しては重合が遅延される傾向にあるが、モノマーの e 値にかかわらず、グラフト重合の進行が認められた。一方、パーオキシエステル基を導入した CB では、 e 値が正のモノマーに対してはグラフト重合が進行するが、負のモノマーに対しては、著しい重合遅延現象が認められ、CB 表面へのポリマーのグラフトは、ほとんど起こらないことがわかった。

このような知見は、グラフト化による CB 表面の機能設計を行うにあたり、有効に利用できるものと考えられる。

文 献

- 坪川紀夫, 曾根康夫, 高分子加工 **33**, 129 (1984)
- 坪川紀夫, 日本ゴム協会誌 **58**, 306 (1985)
- N. Tsubokawa, A. Yamada and Y. Sone, *Polym. Bull.* **10**, 63 (1983)
- N. Tsubokawa, H. Nunokawa and Y. Sone, *J. Macromol. Sci.-Chem.* **A23**, 105 (1986)
- N. Tsubokawa, Y. Nagano and Y. Sone, *Polym. Bull.* **7**, 589 (1982)
- 大北熊一, 中山直樹, 大滝 徹, 色材協会誌 **54**, 263 (1981)
- K. Ohkita, N. Tsubokawa, E. Saitoh, M. Noda and N. Takashina, *Carbon* **13**, 443 (1975)
- 大北熊一, 坪川紀夫, 高科直光, 日本ゴム協会誌 **49**, 223 (1976)
- K. Ohkita, N. Tsubokawa and E. Saitoh, *Carbon* **16**, 41 (1978)
- 坪川紀夫, 藤木一浩, 曾根康夫, 高分子学会予稿集 **35**, 300 (1986)
- N. Tsubokawa, K. Fujiki and Y. Sone, *Polym. J.* **20**, 213 (1988)
- T. Alfrey Jr. and C.C. Price, *J. Polym. Sci.* **2**, 101 (1947)
- 大津隆行, “改訂高分子合成の化学”, 化学同人 (1979) p. 116
- カーボンブラック協会編, “カーボンブラック便覧”, 図書出版社 (1971) p. 426
- R. Yosomiya, T. Fujisawa and K. Morimoto, *Polym. Bull.* **12**, 523 (1984)
- R. Yosomiya, K. Morimoto and T. Suzuki, *J. Appl. Polym. Sci.* **29**, 671 (1984)
- 三枝武夫, 野崎正士, 小田良平, 工業化学雑誌 **57**, 243 (1954); **57**, 333 (1954)
- J.W. Breitenbach and H. Preussler, *J. Polym. Sci.* **4**, 751 (1949)
- G. Kraus, J.T. Gruver and K.W. Rollmann, *J. Polym. Sci.* **36**, 564 (1959)
- J.B. Donnet and G. Henrich, *J. Polym. Sci.* **46**, 277 (1960)
- 大北熊一, 坪川紀夫, 齊藤英一, 野田雅之, 江口宏喜, 日本ゴム協会誌 **49**, 900 (1976)