

# クロロプレンのリビングラジカル重合

尾 添 真 治

## Living Radical Polymerization of Chloroprene

Shinji OZOE

In this article the applicability of reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) radical polymerization, which is a living radical polymerization (LRP) technique, to chlorobutadiene monomers was studied. It was found that the radical polymerization of 2-chloro-1,3-butadiene (CPM), having an extremely high homopolymerizability, proceeded with an apparent living characteristic by appropriate choice of dithioester compound as the RAFT agent. It allows the synthesis of various CR block copolymers with narrow molecular weight distribution, which is useful for a thermoplastic elastomer and an amphiphilic polymer for soap-free emulsion polymerization.

### 1. 緒 言

クロロプレングム (CR) は、ゴム弾性、耐候性、耐油性、接着性、及び難燃性に特徴を有するジエン系合成ゴムであり、自動車部品、電線被覆材、ウェットスーツ、及び接着剤などの用途に世界で30万トンの需要がある<sup>1)</sup>。

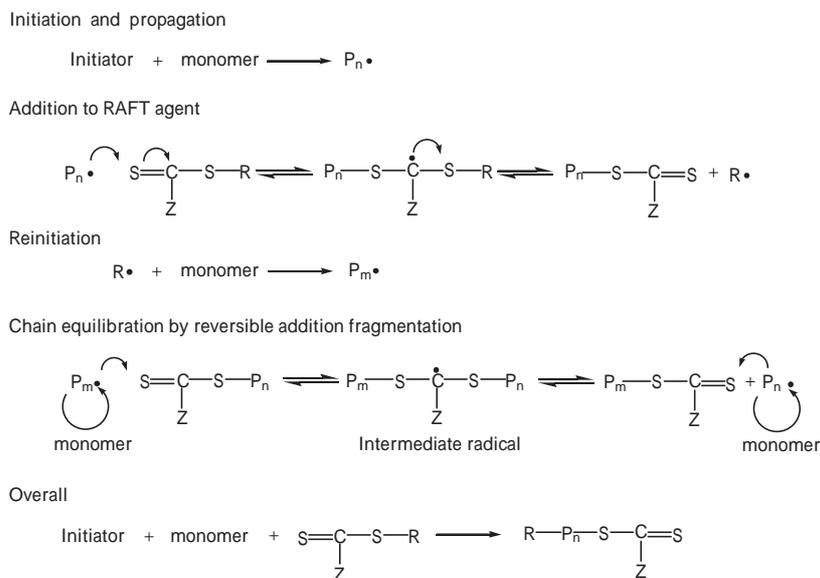
CRの耐オゾン性、耐熱老化性の改良、又はCRの特徴を活かした新規材料の創生を目的として、メタロセン触媒によるクロロプレン (CPM) とエチレンの共重合<sup>2)</sup>、及び単分散性CRの合成<sup>3)</sup>、ウィルキンソン触媒によるCRの水素添加<sup>4)</sup>、ジアゾ化合物とハロゲン化ニトリル等の特殊な重合開始剤によるブロック共重合体の合成<sup>5)</sup>、無水マレイン酸<sup>6)</sup>、 $\beta$ -シアノエチルアクリレート<sup>7)</sup>との共重合などが試みられている。しかし、CPMの塩素によって金属触媒が被毒され易いため、アニオン重合の適用性は低く<sup>8)</sup>、また、 $Q \cdot e$ 値が7.26・-0.02と極めて単独重合性が高いモノマーであるため、異種モノマーとのラジカル共重合性に乏しいなど、CRは一次構造制御が難しいポリマーである (Table 1)<sup>9, 10)</sup>。現状、伝統的な乳化重合によって、CPM単独重合体、CPM / 2,3-ジクロロ-1,3-ブタジエン (DCB) 共重合体、CPM / イオウ共重合体などが工業生産されているのみである。

Table 1 Radical copolymerization reactivity ratio of CPM (M<sub>1</sub>) and comonomer (M<sub>2</sub>)<sup>9, 10)</sup>

Comonomer (M <sub>2</sub> )	r <sub>1</sub>	r <sub>2</sub>
styrene	7.84	0.05
	6.02	0.03
methyl methacrylate	6.33	0.08
methacrylic acid	2.70	0.15
methyl acrylate	10.41	0.06
acrylonitrile	5.44	0.05
2,3-dichloro-1,3-butadiene	0.36	2.15
1,3-butadiene	2.86	0.00
	3.41	0.06
sulfur	2.50	0.20

一方、近年、極性モノマーを制御重合する方法として、リビングラジカル重合 (LRP) 法が注目されている<sup>11~15)</sup>。LRPは極性物質の影響を受け難く、水媒体中でも適用可能なことから、様々な分野への応用が期待されている<sup>16~20)</sup>。しかしながら、CPMなど、ジエン系モノマーに関する報告は殆どない。

そこで、金属触媒が不要であり、比較的低温でも適用可能な可逆的付加開裂移動 (RAFT) 重合法 (Fig. 1) に注目し<sup>13~15, 21)</sup>、CPMのラジカル重合における各種RAFT試薬の作用、及びブロック共重合の可能性について検討した。更に、得られた結果を基に、新規なCRベースの熱可塑性エラストマーやソープフリーラテックスの合成を試みた。

Fig. 1 Proposed mechanism of RAFT polymerization<sup>21)</sup>

## 2. 実 験

### [1] 一般試薬

CPMは自社品を水素化カルシウムで乾燥後、単蒸留して、DCBは自社品を、その他の試薬は市販品をそのまま用いた。

### [2] RAFT試薬の合成

一連のRAFT試薬 (Fig. 2) は、先行文献に従って合成した<sup>22~26)</sup>。反応生成物は、全てシリカゲルクロマト精製し、1a、3a、4a、及び2bは再結晶精製後、GC-MS、HPLC、及び $^1\text{H}$ -NMRで純度が97%以上であることを確認した。

### [3] RAFT重合

#### (1) 単独重合

三方コック、還流冷却管を備えた褐色フラスコにモノマー、アゾ開始剤、RAFT試薬及び溶媒としてベンゼンを仕込み、凍結脱気後、窒素雰囲気下、内容物を磁気攪拌子で攪拌しながら、加熱重合した。一定時間毎に、少量の重合禁止剤を秤量したサンプル瓶にシリンジで反応溶液を抜き出し、溶媒及び未反応モノマーを減圧除去した後の乾燥重量から、転化率を算出し、乾燥ポリマーをGPC測定に用いた。メタクリル酸(MAA)、無水マレイン酸(MAh)の転化率は、島津製作所製ガスクロマトグラフィーGC-17Aを用い、ベンゼンを内部標準として算出した。数平均分子量の理論値 $M_{n,th}$ は下式(1)に従って算出した。

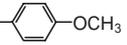
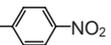
Agent No.	Z	R
5a	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2$ - 
1a		$-\text{CH}_2$ - 
2a		$-\text{CH}_2$ - 
3a		$-\text{CH}_2$ - 
4a		$-\text{CH}_2$ - 
2b		$-\text{CH}_2$ - 
2c		$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}(\text{Cl})-\text{CH}_3$
2d		$-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CN})-\text{CH}_3$

Fig. 2 Chemical structures of the RAFT agents used in this work

$$M_{n,th} = M_{RAFT} + \frac{[\text{Monomer}]}{[\text{RAFT}]} \times M_m \times \text{Conversion} \quad (1)$$

ここで、 $M_{RAFT}$ 、 $M_m$ はRAFT試薬及びモノマーの分子量、 $[\text{Monomer}]$ 、 $[\text{RAFT}]$ はモノマー及びRAFT試薬の初期濃度である。

#### (2) RAFT試薬への連鎖移動定数の推算

Mayo法により連鎖移動定数 $C_{tr}$ を見積もった<sup>27)</sup>。即ち、仕込連鎖移動剤濃度/モノマー比と、重合初期(転化率<5%)に生成したポリマーの分子量から、下式(2)に従って算出した。重合手順は(1)と同様であり、モノマー濃度20wt%、アゾ開始剤V-65(和光純薬製)を用いて40℃で行った。

$$\frac{1}{P_n} = \frac{1}{P_{n0}} + C_{tr} \times \frac{[\text{CTA}]}{[\text{Monomer}]} \quad (2)$$

ここで、 $P_n$ は連鎖移動剤存在下で生成したポリマーの数平均重合度、 $P_{n0}$ は連鎖移動剤不在下で生成したポリマーの数平均重合度、 $[\text{CTA}]$ 、 $[\text{Monomer}]$ は、連鎖移動剤及びモノマーの初期濃度である。

#### (3) ブロック共重合

(1)の手順でモノマー $M_1$ をRAFT重合後、ポリマー $P_1$ をメタノールで回収し、減圧乾燥後、溶媒に溶解し、モノマー $M_2$ 、及びアゾ開始剤を添加し、同様の手順で重合後、ジブロック共重合体( $P_2\text{-}b\text{-}P_1$ )を回収した(Fig. 3)。

ポリスチレン-CR-ポリスチレントリブロック共重合体は、まず、RAFT試薬(2b)及びアゾ開始剤V-60(和光純薬製)を用い、スチレン(St)をバルク重合後、PSt( $P_1$ )をメタノールで回収し、減圧乾燥した。PSt( $P_1$ )をCPM( $M_2$ )に溶解後、アゾ開始剤V-65を添加してCPMを重合し、同様の手順でPSt-CRジブロック共重合体( $P_2\text{-}b\text{-}P_1$ )を得た。更に、ジブロック共重合体をSt( $M_3$ )に溶解後、アゾ開始剤V-60を添加してStを重合し、同様の手順でトリブロック共重合体( $P_2\text{-}b\text{-}P_1\text{-}b\text{-}P_3$ )を回収した(Fig. 3)。

#### (4) ポリメタクリル酸-CRジブロック共重合体による CPMの乳化重合

(1)の手順でメタクリル酸(MAA) 5.01g、RAFT試薬(2d) 1.14g、アゾ開始剤(V-60) 25.67mg、ベンゼン0.20g及びTHF11.35gを100ml二口フラスコに仕込み、凍結脱気後、80℃で3.5h重合した。常温に冷却後、CPM24.52g、アゾ開始剤(V-65) 0.14g、及び

THF67.00gを添加して40℃で20h、50℃で41h重合継続後、内容物を多量の純水に注いでPMAA-CRジブロック共重合体を回収した。

同様に、200ml二口フラスコに上記ジブロック共重合体3.21g、アセトン6.30gを仕込んで溶解後、トリエチルアミン0.97g(MAAの1.1当量に相当)、純水30.10gの順で添加し、ジブロック共重合体のミセル水溶液を調製した。続いて、n-ドデシルメルカプタン0.10g、V-60ベンゼン溶液(3.32wt%) 1.00g、及びCPM30.00gを添加し、攪拌下、少量の窒素を流して脱気後、50℃で乳化重合を行った。少量のラテックスをシリンジで抜き出し、塩化カルシウムメタノール溶液に投入してポリマーを析出させ、上澄み液のガスクロマトグラフ測定により転化率を算出した(内部標準：ベンゼン)。

#### [4] ポリマーのキャラクタリゼーション

##### (1) 分子量測定

東ソー製GPC8220で測定した(溶離液：テトラヒドロフラン、分子量計算：ポリスチレン換算)。

##### (2) ポリマー中の塩素及びイオウ量

酸素フラスコ燃焼-イオンクロマトグラフ法により測定し、ブロック共重合体組成を決定した。

##### (3) 電子顕微鏡観察

共重合体を熱硬化型エポキシ樹脂で包埋し、 $\text{RuO}_4$ 又は $\text{OsO}_4$ 蒸気で染色後、ウルトラマイクロトームで超薄切片を作製し、日本電子製透過型電子顕微鏡JEM-2000FX(加速電圧60KV)を用いてマイクロ相分離構造を観察した。

##### (4) PSt-CR-PStトリブロック共重合体の引張り物性評価

トルエン溶液から作製したキャストフィルムを細かく裁断し、電熱プレス成型(180℃、ゲージ圧6.9MPa)により厚さ2ミリシートを作製し、ダンベル状6号形(JIS K6251)に打ちぬき、テンシロン型引張り試験機にて引張り物性(引張り速度200mm/min)を測定した。比較サンプルとして市販のアニオン重合SBS(St含量40wt%、 $M_n$ 7.0万、 $M_w$ 7.8万)を用いた。

##### (5) ラテックス粒子径測定

堀場製作所製レーザー回折・散乱式粒子径分布測定装置LA-920を用いて測定した。

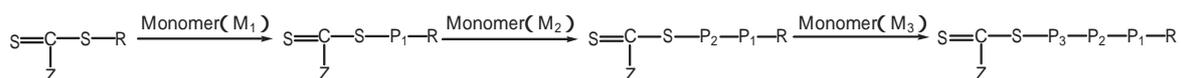


Fig. 3 Block copolymer synthesis via RAFT process

Table 2 Data for the polymerization of CPM, DCB, St, MMA and BA with various RAFT agents

Entry	Monomer	RAFT agent	[M] <sup>a)</sup> [CTA] <sup>b)</sup> [I] <sup>c)</sup>	Temp. [°C]	Time [h]	Conv. [%]	M <sub>n</sub>	M <sub>n,th</sub>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
1	CPM	None	200/ - /0.09 <sup>b)</sup>	40	69	24.2	95,900	-	2.02
2	CPM	n-DDM <sup>h)</sup>	200/0.38/0.12 <sup>b)</sup>	40	240	51.2	45,800	23,900	1.85
3	CPM	1a	200/0.31/0.09 <sup>b)</sup>	40	317	52.0	30,500	30,300	1.31
4	CPM	2a	200/0.32/0.11 <sup>b)</sup>	40	240	49.3	30,200	27,400	1.38
5	CPM	3a	200/0.38/0.12 <sup>b)</sup>	40	263	50.0	23,800	23,300	1.29
6	CPM/MAh <sup>f)</sup>	3a	100/41/0.29/0.07 <sup>c)</sup>	50	71	69.6/99.0	11,000	35,200	1.21
7	CPM	4a	200/0.37/0.12 <sup>b)</sup>	40	202	33.7	28,200	16,200	2.02
8	CPM	5a	200/0.34/0.09 <sup>b)</sup>	40	283	51.2	33,000	27,000	1.76
9	CPM	2b	200/0.34/0.11 <sup>b)</sup>	40	258	50.0	29,400	26,100	1.33
10	CPM/DCB <sup>g)</sup>	2b	100/100/0.34/0.11 <sup>b)</sup>	40	138	60.5/66.3	81,300	76,100	1.26
11	CPM <sup>g)</sup>	2b	200/0.40/0.32 <sup>b)</sup>	30	304	60.2	38,100	61,000	1.58
12	CPM <sup>g)</sup>	2b	200/0.35/0.10 <sup>d)</sup>	60	160	69.3	43,000	35,100	1.45
13	CPM <sup>g)</sup>	2b	200/0.38/0.11 <sup>e)</sup>	80	182	89.8	34,900	40,600	2.38
14	CPM	2c	200/0.38/0.12 <sup>b)</sup>	40	309	49.9	27,300	23,700	1.30
15	CPM	2d	200/0.38/0.11 <sup>b)</sup>	40	223	48.0	25,500	23,400	1.29
16	MMA	2a	200/0.35/0.04 <sup>d)</sup>	60	79	66.7	250,000	37,900	2.08
17	MMA	2b	200/0.37/0.04 <sup>d)</sup>	60	117	81.6	204,000	44,800	2.06
18	MMA	2c	200/0.38/0.04 <sup>d)</sup>	60	72	66.8	168,300	35,800	2.00
19	MMA	2d	200/0.17/0.04 <sup>d)</sup>	60	119	82.3	51,500	96,500	1.22
20	St	2a	200/0.37/0.10 <sup>d)</sup>	60	206	30.3	14,100	17,200	1.18
21	St	4a	200/0.37/0.10 <sup>e)</sup>	80	86	12.0	5,000	6,900	1.22
22	St	5a	200/0.37/0.10 <sup>d)</sup>	60	353	41.8	12,500	23,500	1.25
23	St	2b	200/0.38/0.10 <sup>e)</sup>	80	223	64.1	24,500	35,600	1.24
24	St	2c	200/0.37/0.10 <sup>d)</sup>	60	309	50.0	27,300	23,700	1.30
25	BA	2a	200/0.38/0.04 <sup>d)</sup>	60	75	72.0	36,600	49,200	1.28
26	BA	5a	200/0.38/0.04 <sup>d)</sup>	60	17	78.5	33,800	49,000	1.23
27	BA	2c	200/0.37/0.04 <sup>d)</sup>	60	162	79.7	36,400	55,200	1.34

a) Molar ratio, b) 2,2'-Azobis(2,4-dimethylvaleronitrile), c) 4,4'-Azobis(4-cyanovaleic acid), d) 2,2'-Azobisisobutyronitrile, e) 1,1'-Azobis(cyanohexane-1-carbonitrile), f) Polymerization in dioxane, g) Total monomer concentration is 40wt%, h) n-Dodecylmercaptan

### 3. 結果と考察

#### [1] RAFT試薬の構造と重合制御性

RAFT試薬はFig. 2に示した構造であり、各種モノマーの重合制御性に対する置換基Z、及びRの効果を検討した (Table 2)。

##### (1) Z基の効果

R基としてベンジル基を選択し、CPMのRAFT重合を検討した結果、連鎖移動定数 $C_{tr}$ は、St<sup>(28, 29)</sup>と比較してかなり小さいが、Z基の電子吸引性増大に従って増加し (Table 3)、Z = メチル (5a) を除いて、分

子量が重合転化率と共にリビング的に増大した (Fig. 5)。

しかし、 $C_{tr}$ が最も大きいZ = ニトロフェニル (4a) では分子量制御性が悪く、明らかな重合速度低下も見られた (Fig. 4, 6)。ニトロフェニル基の電子吸引効果によって、CPM成長ラジカルのチオカルボニル結合への付加速度は増大したが、これにより生成した中間体ラジカルの寿命も大きく増加し、ラジカルカップリング、及び中間体ラジカルによるCPMの重合開始など、副反応が起こり易くなったためと考えられる。一方、Z = メチル (5a) では、CPM成長ラジカルのチオカルボニル結合への付加速度が不十分だったためと考えられる。活性が低いCPMのラジカルを連鎖移動させるためには、かなり高反応性のチオカルボニル結合が必要と考えたが、高すぎても重合制御できないことが判った。

Stの場合、全てのZ基で重合制御可能であり、分子量制御性はCPMよりも優れていた (entry 20-24)。また、CPMやStと比べてQ値が小さいアクリル酸 n-ブチル (BA) では、Z = メチル (5a) で最も重合速度が速く、分子量制御性も優れていた (entry 25-27)。

Table 3 Apparent chain transfer constants ( $C_{tr}$ ) of RAFT agents for CPM, St

RAFT agent	CPM	St <sup>b)</sup>
5a	2.2	10
1a	4.4	
2a	6.4	29
3a	7.2	
4a	12.2	
n-DDM <sup>a)</sup>	0.7	19

a) n-Dodecylmercaptan

b) Literature value<sup>(28, 29)</sup>

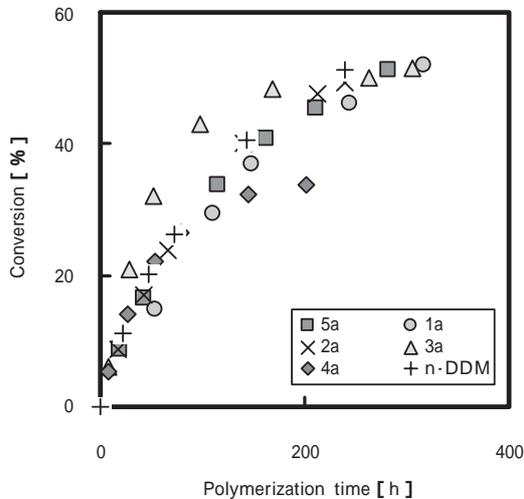


Fig. 4 Monomer conversion versus reaction time for radical polymerization of CPM with various RAFT agents

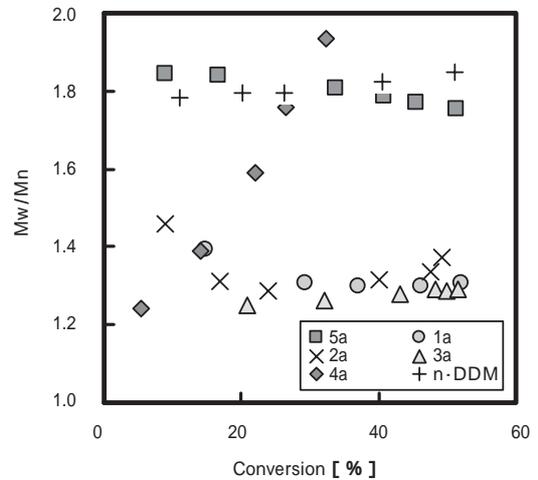


Fig. 6 Experimental Polydispersity Mw/Mn versus conversion in the polymerization of CPM with various RAFT agents

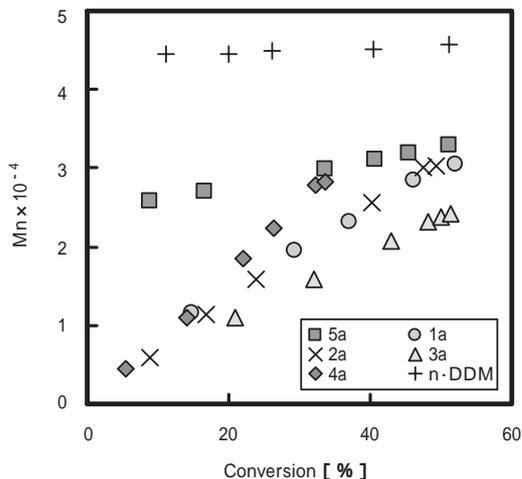


Fig. 5 Experimental Mn versus monomer conversion in the polymerization of CPM with various RAFT agents

以上の結果から、CPMの成長ラジカルでもジチオカルボニル化合物へ付加し、St、BAより劣るが、十分制御重合可能と結論した。Z基としてはフェニルが好適であり、CPM/DCB、及びCPM/MAh共重合系の適用も可能だった (entry10,6)。

## (2) R基の効果

次に、Z基をフェニル基に固定し、各種モノマーの重合制御性に対するR基の効果を検討した (Table 2)。R基としてCPM類似構造 (2c) の導入により、Rラジカルとしての開裂速度が増加し、CPMの重合制御性が向上するのではないかと考えたが、R基の違いによって顕著な差は見られなかった (entry4,9,14,15)。一方、BAの重合は、R=3-クロロ-2-ブテニル (2c) で大きく遅延した (entry27)。3-クロロ-2-ブテニルラジカルがBAの重合を再開始し難いためであり、CPMとBAがラジカル共重合し難い理由と同じと考えられ

る。また、既に知られているが、メタクリル酸メチル (MMA) の重合制御は、R=ベンジル (2a) では困難であり、R=2-シアノプロポ-2-イル (2d) など、R基として三級炭素を有するRAFT試薬でのみ可能だった (entry16-19)<sup>28, 30</sup>。前者の場合、重合後、RAFT試薬2aが未反応のまま残存した。CPM、DCBでさえ連鎖移動する2aに対して、MMAラジカルが連鎖移動しない事実は興味深い。

また、CPMの重合制御性に対する重合温度の影響について確認したところ、制御性は50~60 で最も良く、80 では逆に悪化した (entry9,11-13)。80 では、分岐などジエンモノマー特有の副反応が促進されたためと推測。低温では、成長速度が遅すぎたため、副反応が起こり易くなったと推測。

以上の結果から、CPMを制御重合する場合、R基としてはベンジルが良いが、他モノマーと比較して副反応が起こり易く、分子量制御性はやや劣った。CPMの重合機構については、ESR等による解析を検討中であり、重合機構を明らかにすることによって、制御性改良の可能性を見極めることができると考える。

## [2] ブロック共重合

### (1) 各種CPMジブロック共重合 (Table 4)

RAFT試薬2dを用いて得たPMMA (sample: M1) の存在下、CPMをラジカル重合 (sample: MC1) した際のGPC分子量変化をFig.7に、生成ポリマーのTEM像をFig.8に示した。

CPMの重合と共に分子量が高分子量側へシフトしていること、及びシャープなマイクロ相分離構造 (黒い部分がCRドメイン) を示していることから、PMMA

Table 4 Data for the RAFT block copolymerization of various monomer composition

Sampe	Momomer	RAFT agent	Initiator	M + Polymer [wt%]	[ M ]/[ RAFT ]/[ I ] <sup>a)</sup>	Temp. [ ]	Time [ h ]	Conv. [ % ]	M <sub>n</sub>	M <sub>n,th</sub>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
Homopolymerization : P <sub>1</sub>											
C1	CPM	2d	V-65	20.4	200/0.384/0.114	40	261	49.2	27,100	22,900	1.27
C2	CPM	2d	V-65	41.4	200/0.441/0.084	40	259	54.5	31,700	22,100	1.39
C3	CPM	2d	V-65	66.5	200/0.194/0.031	30	144	14.9	21,100	13,800	1.16
C4	CPM	1a	V-65	36.7	200/0.080/0.010	30	184	23.4	63,000	51,600	1.26
C5	CPM	2b	V-65	69.0	200/0.175/0.003	30	425	11.5	16,700	11,900	1.20
S1	St	2d	V-60	20.8	200/0.371/0.100	60	333	39.7	16,900	22,500	1.15
S2	St	2d	V-40	90.1	200/0.235/0.009	80	51	28.5	19,200	25,500	1.10
M1	MMA	2d	V-60	20.7	200/0.166/0.039	60	179	82.3	53,700	99,300	1.21
B1	BA	2d	V-60	40.6	200/0.370/0.026	60	45	74.0	45,000	51,500	1.32
A1	MAA	2d	V-60	28.6 <sup>b)</sup>	200/17.19/0.550	80	3.5	67.2	-	-	-
Diblock copolymerization : P <sub>1</sub> -b-P <sub>2</sub>											
CC1	CPM	C2	V-65	30.1	200/0.297/0.081	40	257	45.2	54,800	58,500	1.70
SC1	CPM	S1	V-65	27.2	200/0.444/0.074	40	261	37.9	34,600	37,600	1.29
SC2	CPM	S2	V-60	84.1	200/0.045/0.003	60	26	9.6	68,000	56,900	1.32
MC1	CPM	M1	V-65	35.5	200/0.306/0.039	40	207	44.0	95,300	79,000	1.42
BC1	CPM	B1	V-65	30.6	200/0.170/0.093	40	237	48.6	100,000	96,100	1.63
CD1	DCB	C5	V-60	33.4	200/0.391/0.054	40	54	36.7	25,700	28,200	1.20
CS1	St	C3	V-60	52.5	200/0.145/0.021	60	188	19.1	34,200	48,500	1.34
CM1	MMA	C1	V-60	32.6	200/0.283/0.039	60	90	52.3	47,700	64,100	3.04
CB1	BA	C4	V-60	18.9	200/0.351/0.023	60	161	22.4	75,500	79,400	1.67
AC1	CPM	A1	V-65	29.0 <sup>b)</sup>	200/1.805/5.581	40/50	20/42	60.6	4,600	4,000	1.40
Triblock copolymerization : P <sub>1</sub> -b-P <sub>2</sub> -b-P <sub>3</sub>											
SCS1	St	SC2	V-60	99.4	200/0.023/0.001	60	9	2.8	91,700	93,700	1.30

a) Molar ratio, b) Polymerization in THF

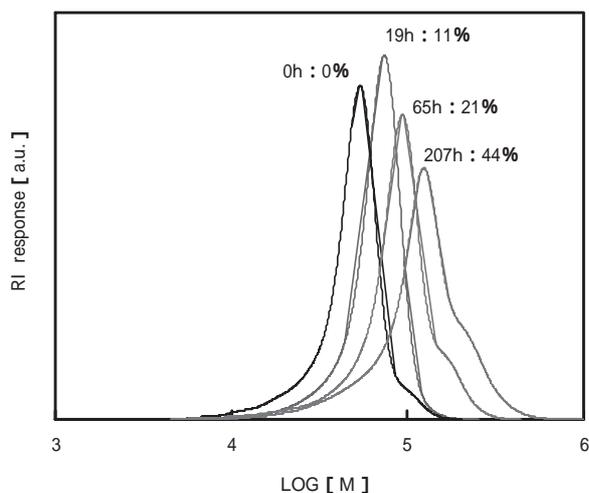


Fig. 7 GPC curves of PMMA-RAFT(M1) and the corresponding CR-b-PMMA diblock copolymer(MC1) scaled with conversion

(M1) がポリマーRAFTとして機能し、PMMA-CRジブロック共重合体 (CR含量32wt%) が生成したと判断した。一方、RAFT試薬2dを用いて得たCR (sample: C1) の存在下、MMAをラジカル重合 (sample: CM1) した場合には、ブロック共重合できなかった (Fig. 9)。

メタクリレートの重合制御には、R基として、2-シアノプロブ-2-イル、クミルなどの三級炭素が必要な

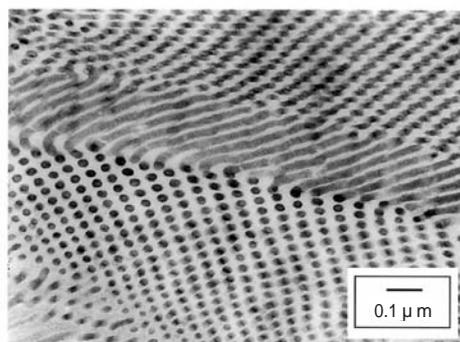


Fig. 8 TEM micrograph for CR-b-PMMA diblock copolymer(MC1) stained with RuO<sub>4</sub>

ため、CPMとのブロック共重合を行う場合には、メタクリレートを先に重合する必要がある。種々の組合せでブロック共重合した結果をTable 5にまとめた。

RAFT重合CRは、St、DCB、及びCPM/MAhのRAFT試薬として機能したが、MMA、及びBAのRAFT試薬としては機能しなかった。一方、何れのRAFT重合ポリマーもCPMのRAFT試薬として機能したが、PBAでは分子量制御性が劣った。ブロック共重合するためには、PBAラジカルによってCPMの重合が開始される必要があるが、Rラジカルとして、PBAラジカルよりもCPM又はCRオリゴマーラジカルの方が開裂

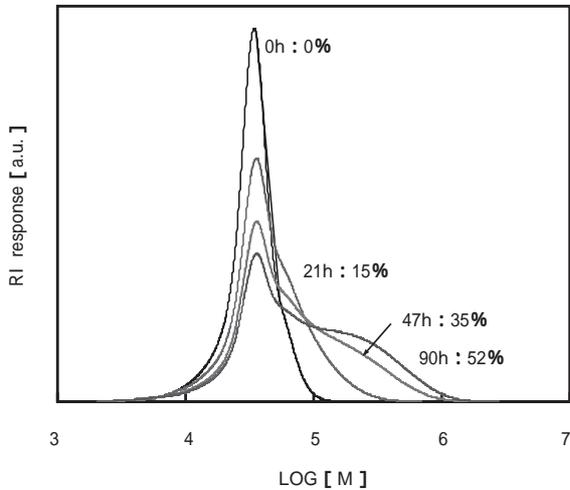


Fig. 9 GPC curves of CR-RAFT(C1) and the corresponding block copolymer(CM1) scaled with conversion

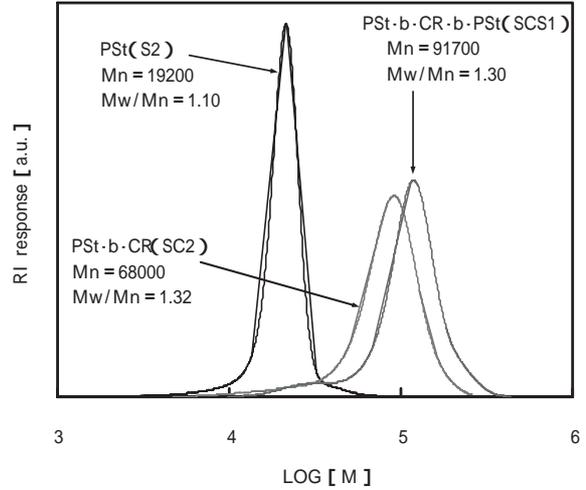


Fig.10 GPC curves of PSt-RAFT(S1) and the corresponding block copolymers(SC2, SCS1)

Table 5 Controllability of block copolymerization by RAFT process

Polymer(P <sub>1</sub> )	Monomer(M <sub>2</sub> )				
	CPM	DCB	MMA	St	BA
CR	good	good	n.c.	good	n.c.
PMMA	good	-	-	-	-
PSt	good	-	-	-	-
PBA	fair	-	-	-	-

n.c. = not controlled

し易いため、ブロック共重合性が劣ったと考えられる。

(2) PSt-CR-PStトリブロック共重合 (Table 4)

また、上記結果から、Stであれば、アニオン重合 SIS、SBSのようなトリブロック共重合体を合成できると考え、CPMとのトリブロック共重合を試みた (sample : SCS1)。各段階で分子量が高分子量側へシフトしていること (Fig.10) 及び生成ポリマーのシャープなマイクロ相分離構造 (黒い部分がPStドメイン) (Fig.11) から、目的のトリブロック共重合体 (PSt含量50wt%、PStセグメント分子量約2万) が生成したと判断した。

2官能性RAFT試薬による2ステップでのトリブロック共重合体の合成を試みたが、多峰性の分子量分布を示した。構造上、1官能RAFT試薬と比べて、2つのラジカルが接近し易いため、カップリング等の副反応が起こり易いためと考えられる<sup>31)</sup>。

[3] トリブロック共重合体の引張り物性

RAFT重合によって合成したトリブロック共重合体は、CRの伸張結晶化により、優れた破断伸びと強度を示した (Fig.12)。2官能性RAFT試薬を使用すれば、

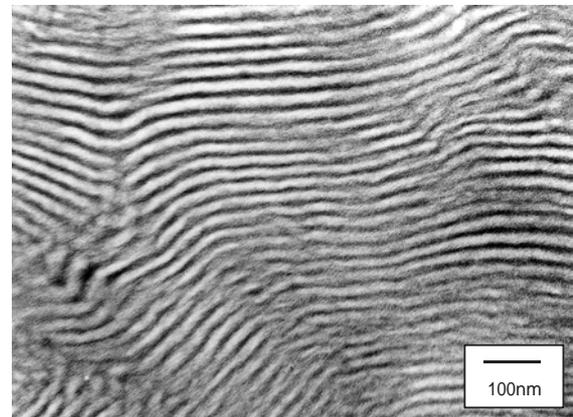


Fig.11 TEM micrograph for SCS1 stained with OsO<sub>4</sub>

ハードセグメントとして、より軟化温度が高いSt/マレイミド交互共重合体を導入することも可能であり、熱可塑性エラストマーとしての応用が期待できる。

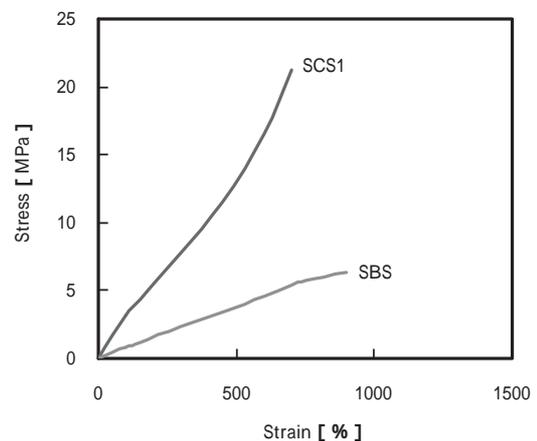


Fig.12 Stress-strain curves for triblock copolymers

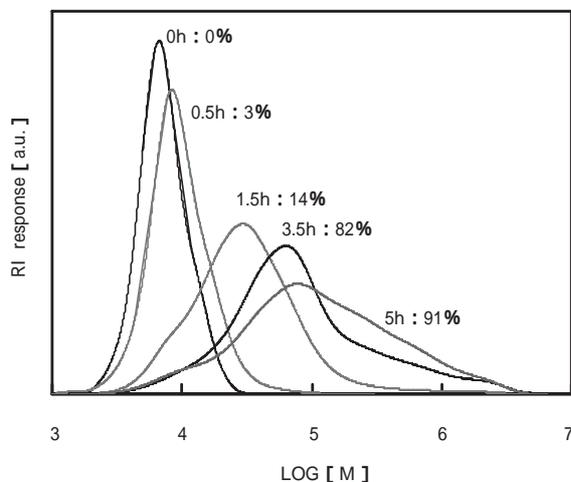


Fig.13 GPC curves in the emulsion polymerization, scaled with conversion

#### [4] ソープリー乳化重合

上記結果に基づいて、両親媒性を有するPMAA-CRジブロック共重合体を合成し、乳化重合における反応性高分子界面活性剤としての応用を試みた。

PMAA-CRジブロック共重合体 ( $M_n = 4600$ 、 $M_w/M_n = 1.40$ 、イオウ含量 = 1.5wt%、塩素含量 = 28.7wt%、塩素含量から計算したMAA含量23mol%) のアミン塩を界面活性剤として、水媒体中でCPMをラジカル重合することにより、平均粒子径 $0.1\mu\text{m}$ 程度の安定なソープリーCRラテックスが得られた。Fig.13に乳化重合時のCPM重合転化率とGPC分子量の関係を示した。重合初期に見られたPMAA-CRジブロック共重合体由来の低分子量ピークが、CPMの重合転化率に従って高分子量側へシフトしていることから、界面活性剤であるPMAA-CRジブロック共重合体のRAFT末端からCPMが成長したと考えられる。但し、重合に従って分子量分布が増大したこと、及びn-ドデシルメルカプタンを添加しなかった場合、重合転化率80%付近でポリマーがゲル化したことから、加水分解によるチオエステル末端の失活も起こっていると考えられる。

#### 4.まとめ

単独重合性が極めて強いICPMのラジカルでもRAFT試薬へ連鎖移動し、重合はリビング的に進行することが判った。適当な置換基を有するRAFT試薬、モノマー、及び重合条件を選択することにより、各種ブロック共重合が可能であり、CRの特徴を活かした相溶化剤、ホットメルト接着剤、熱可塑性エラストマー、

及びソープリーラテックスへの応用が期待できる。

#### 引用文献

- 1) IISRP Worldwide Rubber Statistics (2006)
- 2) 特開平11-349636
- 3) 特開平11-60638
- 4) 特開2001-288212
- 5) 特許3030083
- 6) WON-JEI CHO, CHI-HOON CHOI, CHANG-SIK HA, *J. Polym. Sci., A*, 32, (12), 2301 (1994)
- 7) Y. Mashiko, M. Yoshida, K. Koga, *Polymer*, 38, (18), 4757 (1997)
- 8) 山川浩、林隆夫、東ソー研究報告、33、3 (1989)
- 9) R. Z. Greenley, *J. Macromol. Sci. Chem. A*, 14, (4), 445 (1980)
- 10) K. Dinges, R. Casper, W. Obrecht, P. Wendling, *IRC Kyoto*, 211 (1985)
- 11) M. K. Georges, R. P. N. Veregin, P. M. Kazmaier, G. K. Hamer, *Macromolecules*, 26, 2987 (1993)
- 12) K. Matyjaszewski, S. Gaynor, J. S. Wang, *Macromolecules*, 28, 2093 (1995)
- 13) J. Chiefari, Y. K. Chong, F. Ercole, J. Kristina, T. P. T. Le, R. T. A. Mayadunne, G. F. Meijs, C. L. Moad, M. E. Rizzardo, S. H. Thang, *Macromolecules*, 31, 5559 (1998)
- 14) G. Moad, Y. K. Chong, A. Postma, E. Rizzardo, *Polymer*, 46, 8458 (2005)
- 15) P. Sebastien, T. Pittaya *J. Polym. Sci.*, 43, 5347 (2005)
- 16) 福田猛、後藤淳、日本ゴム協会誌、76、(8)、289 (2003)
- 17) Dane K. Parker, *International latex conference* (2005)
- 18) M. H. Stenzel, L. Zhang, W. T. S. Huck, *Macromol. Rapid. Commun.*, 27, 1121 (2006)
- 19) 特開2007-102071
- 20) 特開2007-65504
- 21) K. Matyjaszewski, T. P. Davis, *Handbook of Radical Polymerization*, 665, WILEY-INTERSCIENCE (2002)
- 22) C. L. McCormik, *Macromolecules*, 34, 2248 (2001)
- 23) GB1219626
- 24) J. Meijer, *Recueil*, 92, 601 (1973)
- 25) G. Bouhadir, *Tetrahed. Lett.*, 40, 277 (1999)

- 26) A. Sudalai, S. Kanagasabapathy, B. C. Benicewicz, *Organic Letters*, 2, 3213 (2000)
- 27) F. R. Mayo, *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 1289 (1968)
- 28) Y. K. Chong, J. Krstina, Tam P. T. Le, G. Moad, A. Postma, E. Rizzardo, San H. Thang, *Macromolecules*, 36, 2256 (2003)
- 29) J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke, *Polymer Hand Book*, 4<sup>th</sup> ed., WILEY-INTERSCIENCE (1999)
- 30) J. Chiefari, T. A. Roshan, L. Catherin, G. Moad, E. Rizzardo, A. Postma, M. A. Skidmore, San H Thang, *Macromolecules*, 36, 2273 (2003)
- 31) 後藤淳、辻井敬亘、福田猛、接着、50、(1)、14 (2006)

## 著 者

氏名 尾 添 真 治

Shinji Ozoe

入社 昭和62年4月1日

所属 南陽研究所

ゴムグループ

主任研究員