

# リビングニトロキシラジカル末端ウレタンプレポリマー によるステアシルアクリレートの重合とその性質

本 川 慎 二\*・古 川 睦 久\*\*

## Polymerization and Properties of Stearyl Acrylate by Living Nitroxyl Radical-terminated Urethane Prepolymers

by

Shinji Motokawa and Mutsuhisa Furukawa

2, 2, 6, 6-Tetramethylpiperidine-1-oxyl (TEMPO)-terminated prepolymers (TPs) were synthesized by reaction of 4-hydroxy-TEMPO and poly(oxytetramethylene)glycol (PTMG ; Mn=1000, 3000) with isocyanate groups. TPs were characterized by means of FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR, and ESR. Since ESR spectra of TPs displayed a typical three signals based on TEMPO residues, it is found that TPs have the living nitroxyl radical. Stearyl acrylate (SAA) was polymerized by TPs with BPO as an initiator. Properties of the obtained block copolymers were investigated by use of <sup>1</sup>H-NMR spectrometer, GPC, viscometer, DSC, and dynamic viscoelastic tester. The obtained block copolymers were (SAA)<sub>n</sub>-PU-(SAA)<sub>n</sub> and a small amount of SAA homopolymer. The properties of these block polymers were affected with molecular weight of PTMG and concentration of SAA.

### 1. 緒 言

ポリウレタンはポリオール、ジイソシアナート、硬化剤の構造と配合比を種々変化させることにより、構造及び物性を比較的容易にかつ広範囲に規制できる。このため、フォーム・プラスチック・弾性繊維・エラストマーとして、建材・合成皮革・塗料・接着剤等の工業材料、レンズ、カテーテル、人工心臓等の医療材料などとして多方面に使用され、重要な高分子材料の一つとなっている<sup>1)</sup>。しかしながら、電子機器、事務機器等の高精度・高機能化に伴い、さらなる物性の補完及び新たな性能の付与が要求されてきている。これの目的に対し、ポリウレタンとのブレンド、相互侵入網目、異種ポリマーとの共重合体が研究されてきた。異種ポリマーとの共重合化では多くがプレポリマーにビニル末端を付加させラジカル重合する方法、または水酸基あるいはアミノ基末端マクロマーとの反応法が多く用いられてきた。

最近、ニトロキシラジカルである4-ヒドロキシ-2,2,6,6,-テトラメチルピペリジン-1-オキシラジカル (HTEMPO) が、スチレンのリビング重合に対して有効な対ラジカルとして作用し、生成PSは、狭い分子量分布をもつことが明らかにされた<sup>2,3)</sup>。この方法により、狭い分子量分布を持つPS-b-PAN, PS-b-PMA, PS-b-PVCz, PS-b-PS-co-BMA のブロック共重合体<sup>4)</sup>が得られている。また、吉田らは、両末端にTEMPOを持つポリ(エチレンアジペート)(PEA)を合成し、これを用いたスチレンの重合よりPS-PEA-PSブロック共重合体を与え、転化率-分子量等の解析からリビング機構に従って進行することを報告している。<sup>5)</sup> Y. Wangらは、TEMPO末端を持つポリ(エチレンオキシド)(PEO)を合成し、リビングラジカル機構によってスチレンを重合している。そのPSブロックの分子量は重合時間とともに増加し、分子量分布指数は1.5より小さいことと、PSブロックのT<sub>g</sub>が106℃であり、

平成12年 4月21日

\*工学研究科修士課程材料工学専攻 (Graduate School of Engineering, Materials Science and Engineering)

\*\*材料工学科 (Department of Materials Science and Engineering)

通常のラジカル法により調製されたPSのT<sub>g</sub>より6~7℃高くなっていることを報告している<sup>4)</sup>。

本研究では、TEMPO末端ポリ(オキシテトラメチレン)プレポリマーを用い、ステアリルアクリレートブロックとポリウレタンブロックを持つ共重合体を合成し、熱的性質、および力学物性を調べ、有用な新規粘着材料としての可能性を検討することを目的とした。

## 2. 実験

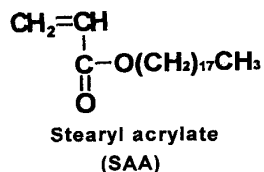
### 2.1 合成原料

ポリオールには、ポリ(オキシテトラメチレン)グリコール (PTMG-1000, 3000; Mn=989, 2984; 保土ヶ谷工業(株)製)を用いた。ジイソシアナートには、純度をアミン当量法により確認して4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート (MDI: 日本ポリウレタン工業(株)製)を使用した。ビニルモノマーには、ステアリルアクリレート (SAA: 大阪有機化学工業(株)製)を使用した。重合開始剤には、ニトロキシラジカル剤である4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチル-ピペリジン-1-オキシル (HTEMPO: 東京化成工業(株)製)と過酸化ベンゾイル (BPO: キシダ化学(株)製)を使用した。HTEMPOの構造をSAAの構造とともに図1に示す。合成溶媒として、テトラヒドロフラン (THF: 和光純薬(株)製 特級), トルエン (和光純薬(株)製 特級), n-ヘキサン (和光純薬(株)製 特級), メタノール (和光純薬(株)製 一級)を使用した。ポリオールは減圧下で乾燥窒素ガスを90℃で2時間流入することにより乾燥して用いた。THF, トルエンは少量のジイソシアナートを入れ還流後蒸留, メタノールは蒸留して用いた。その他の試薬は精製することなく用いた。

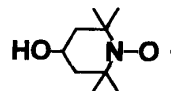
### 2.2 合成

#### 2.2.1 両末端イソシアナートプレポリマーの合成

PTMG-1000, 3000とMDIを配合比  $K = [\text{NCO}]_{\text{MDI}} / [\text{OH}]_{\text{PTMG}} = 1.25$  となるように配合し、窒素雰囲気下, 80℃, 約2時間反応させ、アミン当量法により反



radical agent



4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl  
(HTEMPO)

Fig.1 Structure of Stearyl Acrylate (SAA) and HTEMPO

応追跡を行い反応率が約100%となった時点まで反応を終了とし、両末端イソシアナートプレポリマーを得た。

#### 2.2.2 両末端TEMPO-プレポリマー (TEMPO-PU) の合成

2.2.1より得た両末端イソシアナートプレポリマーを溶媒THFに溶かし、末端イソシアナートに対してHTEMPOを、配合比  $M = [\text{NCO}]_{\text{pre}} / [\text{OH}]_{\text{HTEMPO}} = 1.00$  となるように配合し、窒素雰囲気下, 60℃, 60時間反応させ、その後ヘキサン中に投入し沈殿により生成物を得た。これを減圧乾燥しTEMPO-PUを得た。HTEMPOの反応追跡はイソシアナート基の特性吸収の消失を確認することで行った。図2にTEMPO-PUの反応スキームを示す。

#### 2.2.3 TEMPO-PUを用いたSAAの重合

2.2.2より得たTEMPO-PUをトルエンに溶かし、このトルエン溶液にTEMPO-PUに対して重量比30wt%及び50wt%のSAAに対して0.01wt%のBPOをそれぞれ加えて溶解させた。液体窒素を用いて凍結脱気(凍結-脱気-解凍のサイクル)を3回繰り返すことにより行い、系に溶存している酸素を除去した。この後、窒素を吹き込みながら120℃, 24時間重合反応を行い、このトルエン溶液をヘキサン中に投入し沈殿により生成物を得た。これを減圧乾燥することにより、PSAA-

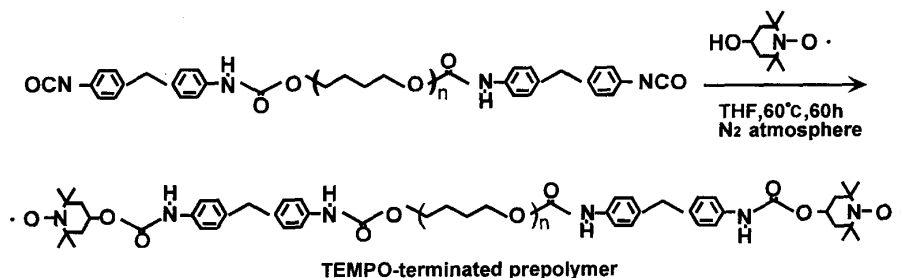


Fig.2 Reaction of NCO-terminated PTMG with HTEMPO

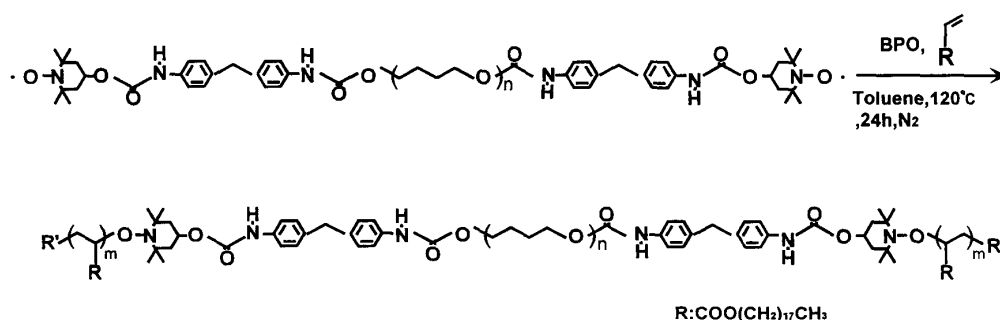


Fig.3 Reaction of TEMPO-terminated PTMG with SAA

b-PU-PSAA ブロック共重合体を得た。図3に反応スキームを示す。

#### 2.2.4 SAA ホモポリマーの合成

SAA をトルエンに溶かし、モノマーに対して約0.01 wt%のBPOを加えて溶解させた。凍結脱気後、窒素雰囲気下、120℃で24時間重合反応を行い、このトルエン溶液をメタノール中に投入し沈殿物を得た後、減圧乾燥した。

### 2.3 物 性

#### 2.3.1 FT-IR 吸収スペクトル

測定装置には付属のATR装置を装着したFT-IR分光器（日本分光（株）製FT/IR-7000）を用いた。

#### 2.3.2 電子スピン共鳴（ESR）スペクトル

日本電子（株）製JES-EE 1XGwを用いて測定した。

両末端TEMPOを有するプレポリマーのESR測定は、試料をトルエンにて希釈し、その後石英測定管に入れ、凍結脱気を行い溶液中の溶存酸素を十分に取り除いた後、室温で行った。

#### 2.3.3 極限粘度

試料を溶かした濃度既存のトルエン溶液を4種類調製した。改良オストワルド型粘度計を用い、25℃で測定し、比粘度（ $\eta_{sp}$ ）と対数粘度（ $\ln \eta_{rel}$ ）/Cを求めた。次に $\eta_{sp}/C$  vs. C及び $\ln \eta_{rel}/C$  vs. Cのプロットを行い、その濃度零への外挿により極限粘度 $[\eta]$ を決定した。

#### 2.3.4 ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）

GPCには、示差屈折計検出器（RID-6A）を装着した高速液体クロマトグラフ（島津製作所製LC-XA1）にカラムshodex KD-801, KD-803（昭和電工（株）

製）を用い、溶離液をジメチルホルムアミド（DMF）として流速1.0ml/minで測定した。

#### 2.3.5 <sup>1</sup>H-NMR スペクトル

CDCl<sub>3</sub>を溶媒に、テトラメチルシランを基準物質に用いた。<sup>1</sup>H-NMRは、計測分析センターに依頼し、日本電子（株）製の超伝導多核種核磁気共鳴装置JNM-GX400を用いて室温で測定した。

#### 2.3.6 熱的性質

##### (a) DSC サーモグラム

示差走査型熱量計（理学電機（株）製Thermo Plus; DSC 8230）を用いて窒素雰囲気下で温度範囲を-150℃～250℃とし、昇温速度10℃/minで測定した。

##### (b) 熱重量分析

示差熱天秤（理学電機（株）製Thermo Plus; TG 8120）を用いて温度範囲を室温～500℃、窒素流量を30ml/min、昇温速度を10℃/minとし測定した。

#### 2.3.7 動的粘弾性

シートから20×2×1mm短冊状の試験片を切り出し測定に用いた。動的粘弾性の温度依存性は直読式動的粘弾性測定器（オリエンティック（株）製DDV-II C）を用いて、周波数110Hz 温度範囲-150～100℃、昇温速度2℃/minで測定した。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 TEMPO 末端プレポリマーの合成と特性化

イソシアナート末端プレポリマーとHTEMPOの反応の配合を表1に示す。表1において得られた両末端TEMPO-プレポリマー（TEMPO-PU）を用いたPTMGの分子量1000, 3000によりそれぞれTP1, TP3のよ

Table 1 Formulation of TEMPO-terminated PTMO adducts

Abbrev.	Mn of PTMG	[NCO] <sub>MDI</sub> / [OH] <sub>PTMG</sub>	[NCO] <sub>Prepolymer</sub> / [OH] <sub>HTEMPO</sub>
TP 1	989	1.30	0.998
TP 3	2984	1.28	0.990

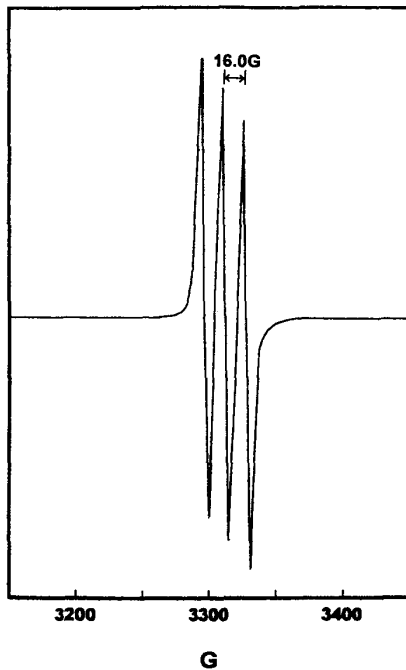


Fig.4 ESR Spectrum of TEMPO-terminated PTMG

うに略記した。TP 1, TP 3は、いずれも高粘度の粘稠物で TEMPO 成分に起因する橙色を示した。TP の FT-IR スペクトルには、 $2930\text{cm}^{-1}$ と $2850\text{cm}^{-1}$ に PTMG 残基のメチレン鎖の逆対称、対称伸縮振動に基づく強い特性吸収が、ウレタンの生成に帰属される $1730\text{cm}^{-1}$ 付近にカルボニル伸縮振動 ( $\nu_{\text{C=O}}$ )、 $1540\text{cm}^{-1}$ 付近に N-H 変角振動 ( $\delta_{\text{N-H}}$ ) に基づく特性吸収が観察された。しかし、TEMPO に帰属されるピークの同定は困難であった。さらに、イソシアナート末端プレポリマ

ーに見られる $2250\text{cm}^{-1}$ 付近のイソシアナート基に基づく特性吸収が消失した。しかしながら、図4に示すように TP 3 の ESR スペクトルには、 $3300\text{G}$  付近に  $g$  値が 2.00 で、Hyperfine constant  $16.0\text{G}$  のスプリットした 3 本の鋭いピークが見られた。ニトロキシラジカルの ESR スペクトルは、電子スピンと窒素の核スピンとの相互作用のために 3 本線を示すこと<sup>9)</sup>から、合成物 TP 中にニトロキシラジカルが安定に存在していることがわかる。

図5に TP の  $^1\text{H-NMR}$  スペクトルを示す。4.17, 3.41及び1.62ppm のシグナルは PTMG 成分に帰属される。7.27, 7.10及び3.88ppm のシグナルは、それぞれ MDI 成分の芳香族の 5, 6 位そしてメチレン基のプロトンに帰属される。溶媒に極性の小さいクロロホルムを用いたために、窒素に結合したプロトンのシグナルは現れなかった。2.02, 1.25ppm のシグナルは、それぞれ TEMPO 成分のメチレン基及びメチル基のプロトンに帰属される。

以上に述べた FT-IR, ESR,  $^1\text{H-NMR}$  スペクトルの解析より、プレポリマーの末端イソシアナートは HTEMPO によりキャッピングされ、両末端にリビングラジカルを持つ TEMPO 残基を有するプレポリマー (TP) が合成されたことがわかる。

### 3.2 PSAA-PU-PSAA ブロック共重合体の合成と物性

合成した TP と BPO を開始種としてステアリルアクリレートモノマーの重合を行った。表2に合成した

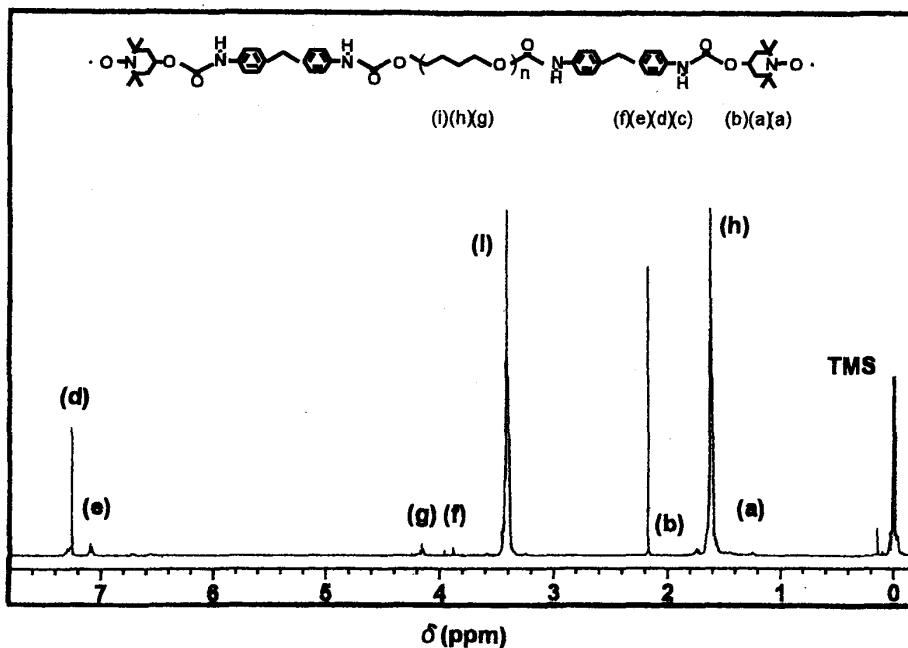
Fig.5  $^1\text{H-NMR}$  Spectrum of TEMPO-terminated PTMG

Table 2 Formulation of (SAA)*n*-PTMO-(SAA)*n* Block Copolymers

Abbrev.	TEMPO - <sup>a)</sup>	TEMPO - : SAA (weight ratio)	[BPO] / [SAA] (molar ratio)
TP 1 SAA 30	TP 1	68.7 : 31.3	1.30x10 <sup>-2</sup>
TP 1 SAA 50	TP 1	61.8 : 48.2	1.34x10 <sup>-2</sup>
TP 3 SAA 30	TP 3	69.7 : 30.3	1.46x10 <sup>-2</sup>
TP 3 SAA 50	TP 3	50.1 : 49.9	1.36x10 <sup>-2</sup>

a) TEMPO- : TEMPO-terminated PTMO Adduct

試料の配合を示す。試料名は用いた TP 試料名に、ステアリルアクリレートの略称の SAA 及びモノマーの TP に対する配合比 (重量%) の値をつけて略記する。TP 1 SAA 系共重合体はいずれも濃い橙色でゲル状であり、TP 3 SAA 系共重合体はいずれも淡い橙色でシート状であった。

得られたいずれの共重合体の <sup>1</sup>H-NMR スペクトルは、図 5 に示した TP のスペクトルとほぼ同様に PTMG 成分に帰属される 4.17, 3.61, 1.61ppm のシグナル、MDI 成分の芳香族の 5, 6 位そしてメチル基のプロトンに帰属される 7.27, 7.10 及び 3.88ppm のシグナル、TEMPO 成分のメチレン基及びメチル基のプロトンに帰属される 2.02, 1.25ppm のシグナルが観察された。さらに、これらに加えて、ステアリルアクリレートのポリマー成分に帰属される側鎖末端のメチル基の 0.88ppm のシグナル、メチレン基の 3.61, 1.61ppm のシグナル、主鎖メチレン基に帰属される 5.82, 6.37 ppm のシグナル、主鎖メチン基炭素の有するプロトンに帰属される 6.11ppm のシグナルが確認できた。

希釈粘度の Schulz-Blaschke プロット ( $\eta_{sp}/C$  vs.  $C$ ) 及び Kraemer プロット ( $(\ln \eta_{rel})/C$  vs.  $C$ ) を図 6 に示す。TP 1 系試料はトルエンに溶解せず、測定できなかった。濃度零への外挿により得られた極限粘度  $[\eta]$  は TP 3 SAA - 30 で 0.83, TP 3 SAA - 50 で 0.98 であり、モノマー配合量が 30wt% よりも 50wt% の方がその値は高くなる傾向を示した。これは TP 1 より TP 3 が高分子量であることと、SAA 量 30wt% より 50wt% の方が SAA の重合度が高くなり、分子鎖長が長くなったと考えられる。図 7 に TP 1 SAA 系と TP 3 SAA 系の GPC 曲線を示す。いずれの系の GPC 曲線には 2 つのピークが観察され、高分子量側のピークは、PSAA ホモポリマーであり、他方の大きなピークは TP と SAA の結合より生成したブロック共重合体であると考えられる。以上の結果より SAA の重合は BPO 及び TEMPO のニトロキシラジカルを開始種として開始され、

(SAA)*n*-PTMO-PU-(SAA)*n* からなるトリブロック共重合体と少量のホモポリマーである PSAA とを形成

していると結論される。

図 8, 9 に TEMPO-PU, PSAA-PU-PSAA の DSC サーマグラムを示す。ホモポリマー PSAA には 50.8°C に融点が見られる。また、TEMPO-PU 試料には、TP 1 は 250°C までの測定範囲内で -48.3°C に T<sub>g</sub> を示すのみであるが、TP 3 は -63.2°C に T<sub>g</sub> を、19.0°C, 30.0°C にソフトセグメントの融点を示した。TP 1 SAA 30 の T<sub>g</sub> は -45.6°C であり、TP 1 SAA - 50 のそれは -43.2°C でブロック共重合にすることにより約 3~5°C 上昇し、また SAA 含量の増加に伴い 2.5°C 上昇した。TP 3 SSA30, TP 3 SAA50 の T<sub>g</sub> はそれぞれ -66.7°C と -67.6°C に、ソフトセグメントの融点は両系とも 18.8°C であった。PSAA において観察される融解に伴うピークは、共重合体においては観察されなかった。これらの結果は、共重合化によりポリエーテル鎖とア

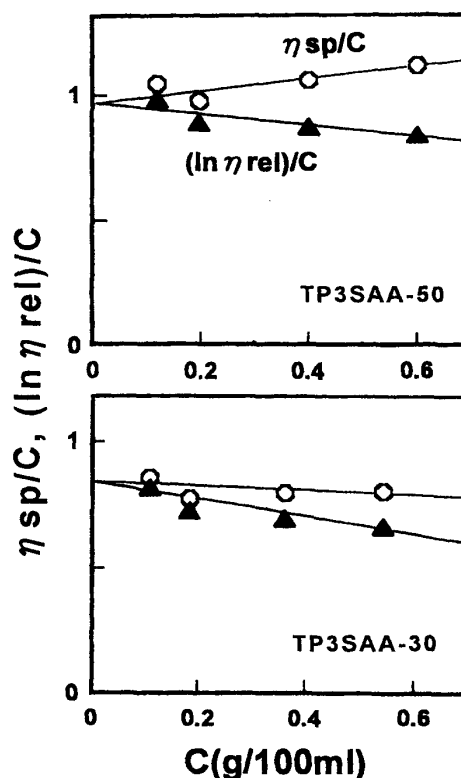


Fig.6 Relationships of Dilute Viscosity With Concentration of Polymers

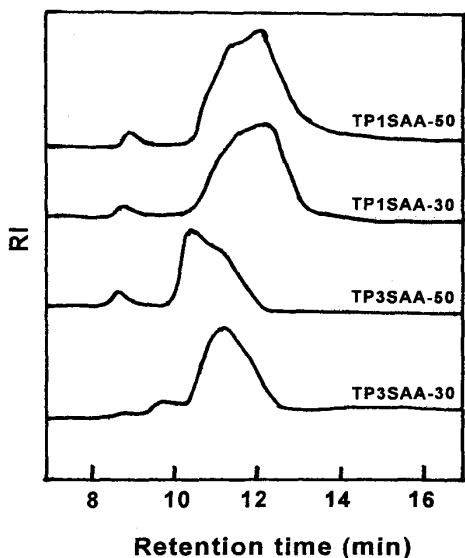


Fig.7 Gel Permeation Chromatograms of PSAA-PU-PSAA Block Copolymers

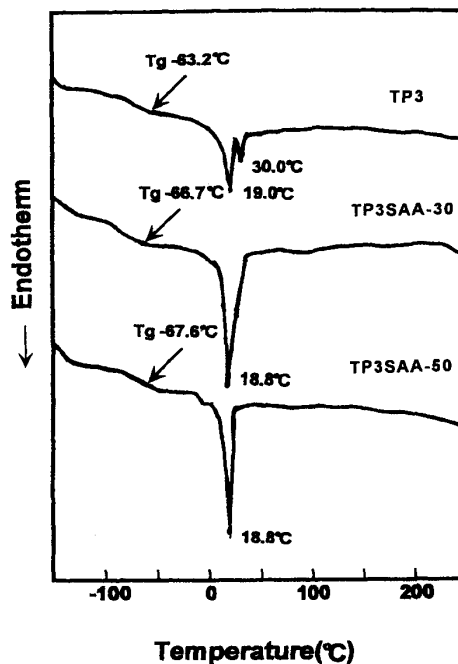


Fig.9 DSC Thermograms of PSAA-PU-PSAA Based PTMG 3000

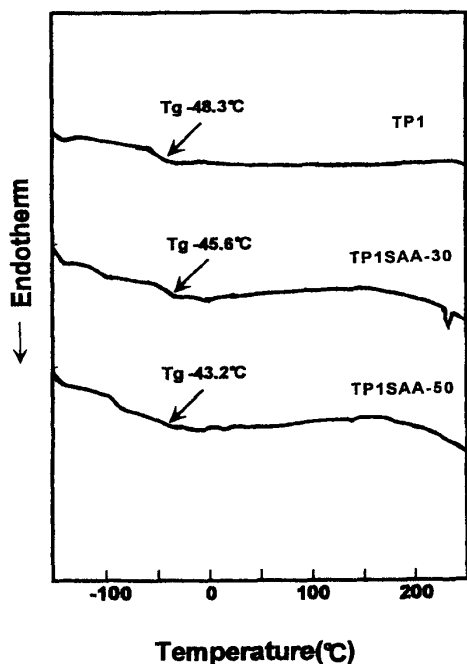


Fig.8 DSC Thermograms of PSAA-PU-PSAA Based PTMG 1000

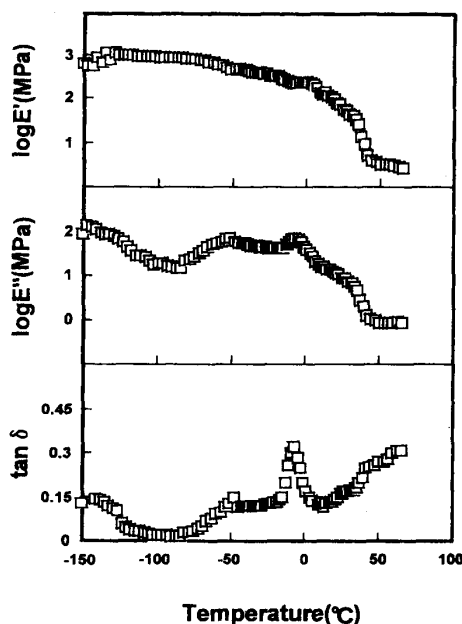


Fig.10 Temperature Dependence of Dynamic Mechanical Properties for PSAA-PU-PSAA (TP 3-SAA 50)

クリルエステル鎖との相互作用が、PSAA 部分の側鎖結晶化を妨げていると考えられる。また、T<sub>g</sub>のPSAA成分の含量依存性から、TP 1系ではPSAA成分がPUのソフトセグメントのマイクロブラウン運動を拘束していることより両成分の相互作用が強いこと、TP 3系ではPUソフトセグメントの相分離が進んでいるものの両成分の相互作用が残存していると考えられる。

試料のTG-DTA分析からTP 1 SAA, TP 3 SAA系とも10%重量減少温度は380°Cであり、300°C付近から

400°C付近にかけて熱分解に伴う重量減少が生じ、汎用のポリウレタンよりはるかに熱分解温度は高いことがわかった。

図10にTP 3 SAA-50の動的粘弾性の温度依存性を示す。損失正接 tan δには-130°C, -50°C, 0°C, 30°Cに緩和挙動が見られる。-130°Cのそれはメチレン連鎖の局所緩和に、-50°Cにはマイクロブラウン運動

に、0℃付近のそれはPU成分のソフトセグメントの融解に帰属され、30℃の緩和はPSAAの緩和に基づくと考えられる。貯蔵弾性率の転移域の傾きは無定形物質のそれとは異なり緩やかであり、微結晶を含みマイクロ相分離した物質のそれに近く、約45℃でゴム状域に落ち着いた。

これらのこととDSCの結果及び約30℃付近では容易に形状を変化できる程柔らかかったことを考え合わせると、合成した(SAA)<sub>n</sub>-PTMO-PU-(SAA)<sub>n</sub>からなるトリブロック共重合体は、粘着剤、相溶化剤としての用途が考えられ、この合成法は新規な材料の開発に有効であることが示唆される。

#### 4. 結 論

リビングラジカル開始剤として、HTEMPOとイソシアナート両末端プレポリマーとの反応によりTEMPO両末端プレポリマーを合成し、キャラクターゼーションを行いラジカルが安定に存在していることが明らかになった。また、このTEMPO末端プレポリマーで長鎖アルキルアクリル酸エステルであるSAAの重合を行い、(SAA)<sub>n</sub>-PTMO-PU-(SAA)<sub>n</sub>のプロッ

ク共重合体を合成した。

(SAA)<sub>n</sub>-PTMO-PU-(SAA)<sub>n</sub>の物性は、基材となるポリマーグリコールの分子量とSSモノマーの配合量に影響された。ポリマーグリコールPTMGの分子量が1000の系ではT<sub>g</sub>は高温側にシフトし、3000系では低下する傾向を示した。また、これらのブロックコポリマーは、汎用のウレタンより熱安定性に優れ、約30℃付近では容易に形状を変化できた。

#### 参考文献

- 1) 情報技術協会 “最新ポリウレタンの構造・物性と高機能化および応用展開” (1998)
- 2) G. Shimidt-Naake, M. Drache, C. Taube, *Ange. Chemie*, 265, 62 (1999)
- 3) K.Tharanikkarasu, C.V. Thankam, G.R.Shnan, *Eur. Polym.J.*, 33, 1771 (1997)
- 4) Y. Wang, S. Chen and J. Huang, *Macromolecules*, 32, 2480 (1999)
- 5) E. Yoshida, M. Nakamura, *Polymer Journal*, 30, 915 (1998)
- 6) 石津和彦, “実用ESR入門”, 講談社 (1981)