

グラフト化スチレンブロック共重合体の分子量評価

Molecular Weight Evaluation of Grafted Styrene Block Copolymer

山元 和彦*

Kazuhiko Yamamoto

(2013年6月19日 受理)

Graft polymerization of lauryl methacrylate (LMA) onto the polystyrene-polyisoprene-polystyrene block copolymer (SIS) by free radical polymerization was conducted at 70 °C. The degree of conversion and graft efficiency in graft polymerization of LMA onto SIS was high. Structures and properties of the obtained grafted SIS were characterized using gel permeation chromatography (GPC) coupled with on-line laser light scattering (LS), differential viscometry (DV), and the differential refractive index (RI). Increasing the degree of grafting of polymerization decreased the molecular size [radius of gyration (Rg)] and intrinsic viscosity ($[\eta]$) of the grafted SIS. Molecular structures of the grafted SIS were densely packed compared with those of SIS.

Key Words: SIS, LMA, graft polymerization, GPC, radius of gyration

1. はじめに

粘着剤は、被着体に貼った瞬間にある一定の接着強度を発現し、剥がす時には、容易に剥がせ、剥がしたとき基材を汚したりしないという特徴を有した機能性材料である。粘着剤は形態により、溶剤系、ホットメルト系およびエマルジョン系に分類される。ホットメルト系粘着剤の主成分の1つとして、熱可塑性エラストマーのSISがある。SISはポリスチレン-ポリイソプレン-ポリスチレンブロック共重合体であり、物理的架橋を形成するハードセグメントであるポリスチレン相とソフトセグメントであるポリイソプレン相がミクロ相分離構造をとるため粘着特性の一つである高い保持力を示す。しかし、SIS単独では粘着力が弱く、粘着剤として機能しないため、天然樹脂や合成樹脂などの粘着付与剤を添加する必要がある。これまでに高

分子材料の改質の手段として用いられているグラフト重合法を利用して、SISに対し粘着性を有するメタクリル酸ラウリル(LMA)モノマーのグラフト重合を行い、粘着付与剤を添加しない一成分系の新しい粘着剤の開発を試み、その粘着特性については報告した¹⁾。

高分子材料の分子量を測定する方法の一つとしてゲル浸透クロマトグラフィ(Gel Permeation Chromatography: GPC)がある。最近、光散乱検出器(Laser Light Scattering: LS)、粘度検出器(Differential Viscometer: DV)および屈折検出器(Differential refractive index: RI)を装備したGPCにより、絶対分子量、分子量分布、固有粘度、回転半径および分岐度など、高分子材料の構造についてより詳しい情報が得られるようになった。そのため、グラフトポリマーやハイパーブランチポリマーなどの dendritic polymer の分子量評価について、3種類の検出器を備えたゲル浸透クロマトグラフィ(GPC)を用いて行った結果について報告されるに至っている²⁻⁷⁾。

* 繊維・高分子科

本研究では、SISへLMAをグラフト重合することにより得られたグラフト重合体について、光散乱、粘度および屈折の3種類の検出器を備えたゲル浸透クロマトグラフィ(GPC)を用いて、分子量測定を行い、グラフト重合体の分子量評価を行った。さらに、グラフト重合体の分子サイズ等について検討を行った。

2. 実験方法

2.1 試薬と溶媒

SISには、エクソンモービル社製 Vector 4111(スチレン含有量:18%, SIジブロック含有量:<1%)を用いた。また、メタクリル酸ラウリル(LMA)は日本油脂(株)(純度99.6%)のものをそのまま使用した。なお、重合開始剤の2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)(AIBN)はエタノールで再結晶したものを使用した。同様に過酸化ベンゾイル(BPO)は市販品をメタノールで洗浄し、乾燥したものを用いた。溶媒のトルエンは試薬特級品をそのまま用いた。

2.2 実験

2.2.1 メタクリル酸ラウリルの重合

メタクリル酸ラウリルの重合は、100 mlの3口フラスコに20 gのLMAおよび溶媒として30 gのトルエンを入れ、0.171 gのAIBN(LMAに対して1.0 mol%に相当)を開始剤として加え、窒素雰囲気下で70 °C、重合時間15時間で行った。重合後、反応液をメタノール中に投入して重合物を沈殿させた。沈殿した重合物をメタノールで数回洗浄し、乾燥を行い、ポリメタクリル酸ラウリル(PLMA)を得た。

2.2.2 グラフト重合と精製

グラフト重合は、200 mlの4口フラスコに28 gのSIS、12 gのLMAおよび溶媒として60 gのトルエンを入れ、0.171 gのBPO(LMAに対して1.5 mol%に相当)を開始剤として加え、窒素雰囲気下で70 °C、重合時間10時間で行った。重合後、反応液をメタノール中に投入して重合物を沈殿させ、沈殿物の重量より、重合率(仕込みモノマー量に対する重合したモノマーの重量パーセント)を求めた。

グラフト重合物の精製は、沈殿したポリマーを1-ペンタノールで室温下24時間浸漬により行った。この操作を6回繰り返し、1-ペンタノール液に抽出されたグラフト重合していないホモポリマーPLMAの重量を求めた。これより、グラフト率(SISに対するグラフトしたPLMAの重量パーセント)とグラフト効率(重合したモノマーに対するグラフトしたPLMAの重量パーセント)を評価した。

2.3 ゲル浸透クロマトグラフィ(GPC)

ゲル浸透クロマトグラフィのシステム図をFig. 1に示す。クロマト部は東ソー(株)製のデガッサー(SD-8022)、ポンプ(DP-8020)、オートサンプラー(AS-8020)およびカラムオープン(CO-8020)から成り、カラムは東ソー(株)製TSKGel GMHxl(7.8 mmφ×30 cm×2本)を用いた。また、検出部には光散乱、粘度および屈折の3種類から構成されるViscotek社製TriSEC-Model 302 W型検出器を用いた。測定条件は、温度40 °C、移動相テトラヒドロフラン(THF)、試料濃度2 mg/mlおよび流速1 ml/minである。

光散乱検出器からは、MW(絶対分子量)、dn/dc(屈

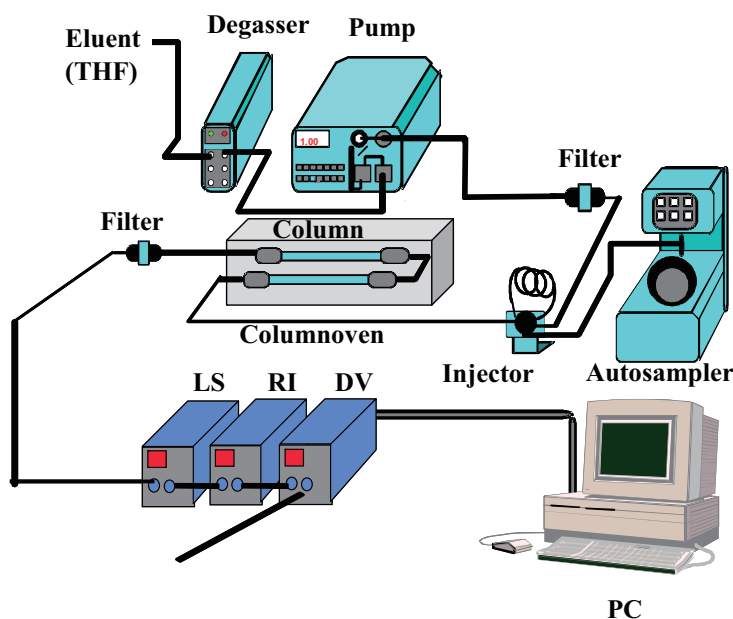


Fig. 1 System of Gel Permeation Chromatography.

Table 1 Graft Polymerization of LMA onto SIS.

SIS (g)	LMA (g)	Conversion (%)	Degree of grafting (%)	Graft efficiency (%)	Abbreviation
28.0	12.0	75.0	30.0	93.4	SIS-g-PLMA (28:12)
20.0	20.0	82.5	65.6	79.4	SIS-g-PLMA (20:20)
10.0	30.0	80.7	228.8	94.5	SIS-g-PLMA (10:30)

Reaction conditions: solvent; 60 g toluene, initiator; 1.5 mol% BPO to LMA, reaction temp; 70 °C, reaction time; 10 hr, extraction solvent; 1-pentanol.

折率増分) および C (濃度) が求められる。粘度検出器からは, $[\eta_{sp}]$ (比粘度) と η (溶液粘度) が求められる。また, 屈折検出器からは, dn/dc (屈折率増分) と C (濃度) が求められる。

なお, 解析には Viscotek 社製の TriSEC ソフトウェアを用いた。

3. 結果と考察

3.1 グラフト重合

スチレンブロック共重合体である SIS に粘着性を有する LMA のグラフト重合を試みた。SIS への LMA のグラフト重合は, SIS と LMA の仕込み量をそれぞれ変化させ, トルエン溶液中, 窒素雰囲気下 70 °C で行った。グラフト重合の結果を Table 1 に示す。Table 1 より, 仕込み量を変えて得られたグラフト重合物の重合率 (conversion) は 75.0~82.5 %, グラフト率 (degree of grafting) は 30.0~228.8 %, グラフト効率 (graft efficiency) は 79.4~94.5 % であることがわかる。これらの結果より, SIS への LMA のグラフト重合は仕込み量にかかわらず, 重合率とグラフト効率は高くなり, LMA が効率良くグラフトポリマーの枝ポリマーとして重合することがわかった。その反応式を Fig. 2 に示

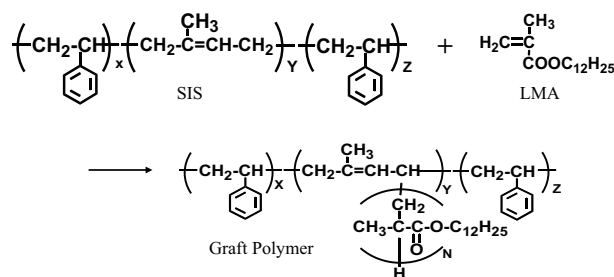


Fig. 2 Graft polymer synthesis.

す。また, LMA の添加量の増加に伴い, SIS に対する LMA のグラフト率が増加した。

3.2 GPC クロマトグラム

用いた SIS とグラフト重合体 [SIS-g-PLMA(28:12)] の GPC クロマトグラムを Fig. 3 に示す。Fig. 3 より, SIS は非常にシャープなピークのクロマトグラムを示すことがわかり, 分子量が揃っていることがわかる。また, グラフト重合体のクロマトグラムは SIS の溶出位置より前にショルダーが現れ, PLMA のグラフト化により, 分子量が SIS に比べて大きくなったことが認められる。

3.3 グラフト重合体の分子量分布

SIS とグラフト重合体 [SIS-g-PLMA(28:12)] の分子

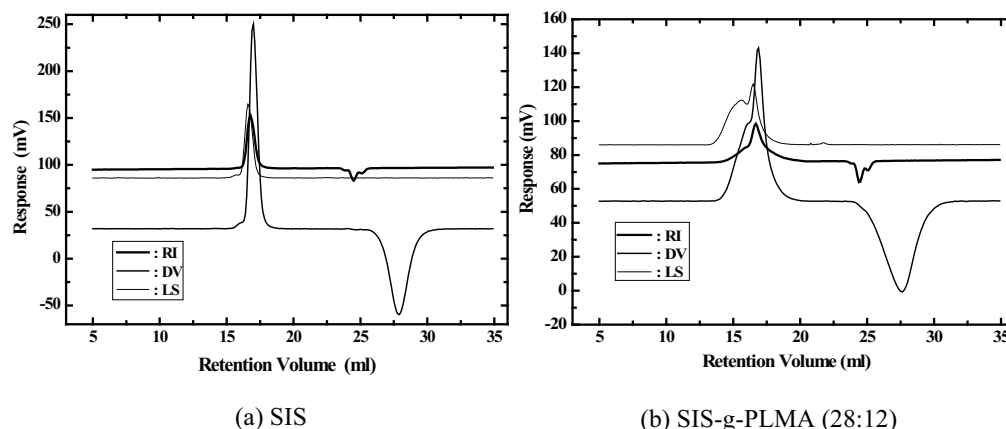


Fig. 3 Gel permeation chromatograms of SIS and SIS-g-PLMA (28:12).

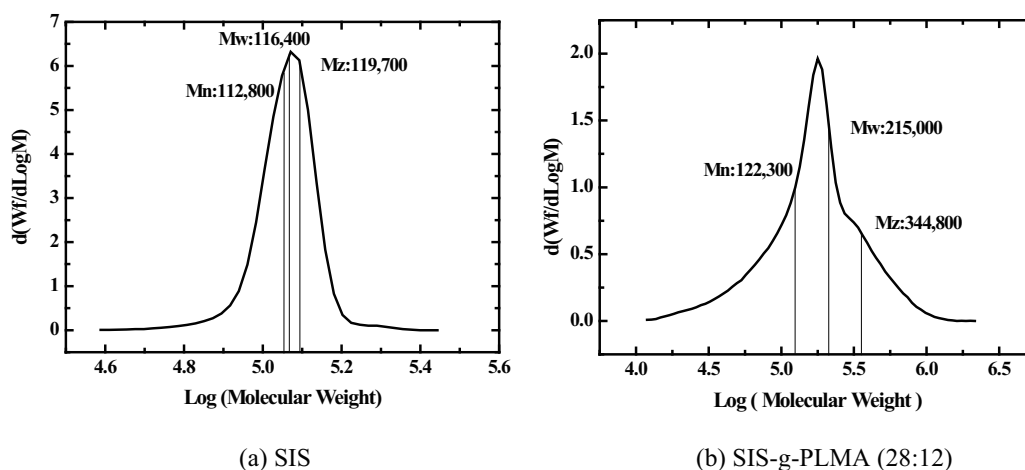


Fig. 4 Molecular weight distributions of SIS and SIS-g-PLMA (28:12).

Table 2 Characterization data of Graft Polymer.

	Mn	Mw	Pd	Rgn ^{a)} (nm)	Rgw ^{b)} (nm)	$[\eta]_n$ ^{c)}	$[\eta]_w$ ^{d)}
SIS	112,800	116,400	1.03	13.58	15.92	0.987	0.990
SIS-g-PLMA (28:12)	122,300	215,000	1.76	15.65	18.15	0.755	0.893
SIS-g-PLMA (20:20)	121,700	246,000	2.02	13.32	16.54	0.459	0.629
SIS-g-PLMA (10:30)	108,200	285,800	2.64	11.42	15.57	0.303	0.472

a,b) Radius of gyration at number-average molecular weight and weight-average molecular weight, respectively.
c,d) Intrinsic viscosity at number-average molecular weight and weight-average molecular weight, respectively.

量分布を Fig. 4 に示す. Fig. 4 より, SIS は, 数平均分子量 [Mn] および重量平均分子量 [Mw] が 112,800 および 116,400, 分散度 ($Pd=[Mw]/[Mn]$) が 1.03 と単分散に近い分子量分布を有するブロック共重合体であることがわかる. 一方, SIS-g-PLMA(28:12) では, [Mn] および [Mw] が 122,300 および 215,000 で, Pd は 1.76 であった. このことから, SIS に PLMA をグラフト重合することにより, グラフト重合体の分子量は大きくなり, 分散度も大きく, 分子量分布が広がった構造であることがわかった.

3.4 グラフト重合体の GPC 結果

粘度検出器から得られる $[\eta]_{sp}$ および屈折検出器から得られる C から, 次式 (1) により,

$$[\eta] = \text{Lim}([\eta]_{sp}/C) \quad (1)$$

計算される固有粘度 $[\eta]$ と, 絶対分子量 (MW) および固有粘度 $[\eta]$ を用いて, 次式 (2) の Flory-Fox 式⁸⁾ より

$$Rg = ([\eta] \cdot MW)^{1/3} / 3.03 \quad (2)$$

得られる分子サイズを示す回転半径 (Rg) と数平均分子量, 重量平均分子量および分散度について, Table 2 にまとめた. Table 2 より, グラフト重合体のグラフト率が高くなるに従い, 数平均分子量と重量平均分子

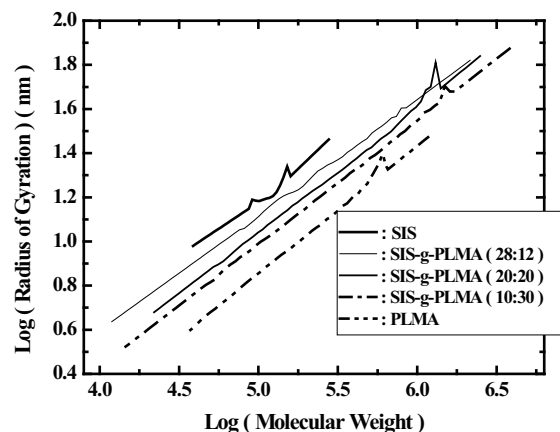


Fig. 5 Radius of gyration of SIS, SIS-g-PLMA and PLMA.

量はともに大きくなり, 分散度も大きくなり分子量分布は広がった. しかし, 固有粘度と回転半径は小さくなる傾向を示した.

3.5 グラフト重合体の分子サイズ

SIS とグラフト重合体 (SIS-g-PLMA) およびポリメタクリル酸ラウリル (PLMA) について, 絶対分子量と回転半径の関係を Fig. 5 に示す. 回転半径は, SIS, グラフト重合体 (SIS-g-PLMA), PLMA の順に小さく

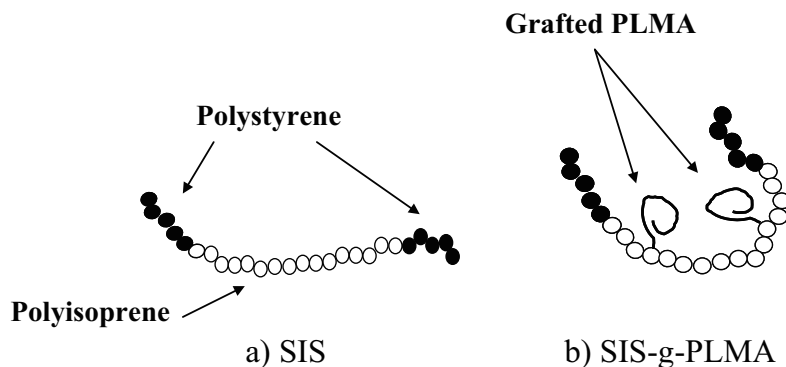


Fig. 6 Schematic of molecular structure of SIS and SIS-g-PLMA.

なった。そして、さらに、グラフト重合体の中でも PLMA のグラフト率が高くなるほど、回転半径は小さくなった。これらの結果より、回転半径の小さい PLMA のグラフト化により、グラフト重合体の分子の広がりや PLMA の立体構造の影響を受け、SIS よりも小さくなり、コンパクトな構造になっていることが注目される。その分子構造の概略図を Fig. 6 に示す。

4. まとめ

熱可塑性エラストマー SIS (ポリスチレン-ポリイソプレン-ポリスチレンブロック共重合体) と粘着性を有するメタクリル酸ラウリルとのグラフト重合体 (SIS-g-PLMA) の分子量評価を行った。グラフト重合は、ラジカル重合法により、30.0%、65.6% および 228.8% のグラフト率の異なるグラフト重合体を合成した。なお、グラフト重合は高い重合率とグラフト効率を示した。

次に、光散乱、粘度および屈折検出器を備えた GPC を用いて、得られたグラフト重合体の分子量の評価を行った。その結果、グラフト重合体の分子量は、

SIS よりも大きくなったが、その回転半径は SIS よりも小さくなった。さらに、PLMA のグラフト率が高くなるに従い、回転半径は小さくなった。このことから、興味深いことに、SIS に LMA をグラフト重合したグラフト重合体 (SIS-g-PLMA) の分子構造は SIS よりもよりコンパクトな構造をしていると考えられる。

参考文献

- 1) 山元和彦：大阪府立産業技術総合研究所平成 20 年度研究所報告, (2006) 49.
- 2) W. J. Wang, S. Kharchenko, K. Migler and S. Zhu: *Polymer*, **45** (2004) 6485.
- 3) X. Q. Wu, F. J. Schork and J. W. Gooch: *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, (2000) 4159.
- 4) J. F. J. Coelho, P. M. F. O. Goncalves, D. Miranda and M. H. Gil: *Eur. Polym. J.*, **42** (2006) 751.
- 5) A. T. Slark, D. C. Sherrington, A. Titterton and I. K. Martin: *J. Mater. Chem.*, (2003) 2711.
- 6) C. Y. Hong and C. Y. Pan: *Polymer*, **42** (2001) 9385.
- 7) N. O'Brien, A. McKee, D. C. Sherrington, A. T. Slark and A. Titterton: *Polymer*, **41** (2000) 6027.
- 8) P. S. Flory and T. G. Fox: *J. Am. Chem. Soc.*, **73** (1951) 1904.