

アクリル酸 *tert*-ブチルの光重合反応

Photo-polymerization Reaction of *tert*-Butyl Acrylate

○古宮有紗¹, 高田真麻², 佐々木大輔³, 只野剛^{3,4}, 星徹⁵, 萩原俊紀⁵, 澤口孝志⁵

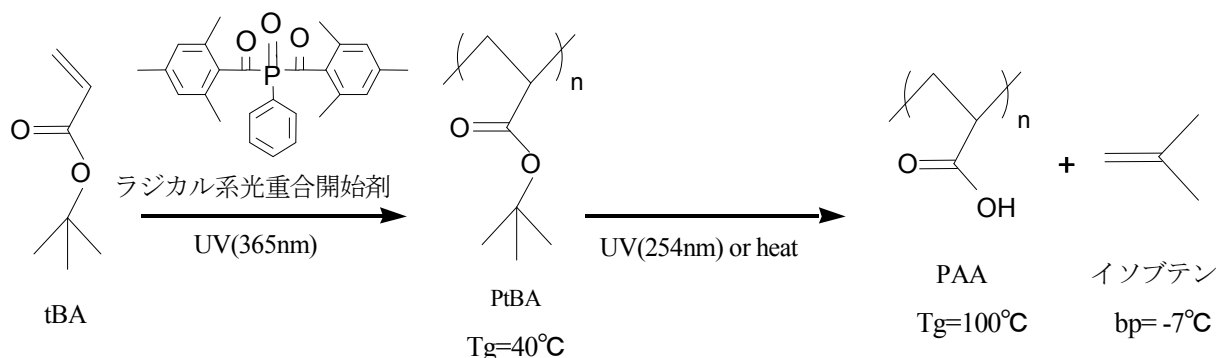
*Arisa Komiya¹, Martha Takada², Daisuke Sasaki³, Tsuyoshi Tadano^{3,4}, Toru Hoshi⁵, Toshiki Hagiwara⁵, Takashi Sawaguchi⁵

Abstract: Development of dismantlable adhesive have been studied for reuse and recycling of resources. Acidolysis of PtBA produce PAA with high Tg and isobutene as volatile. In this study, we tried to apply to a dismantlable adhesive agent of PtBA synthesized by photo-polymerization using photo-radical initiator and photo-degradation using photo-acid initiator.

1. 緒言

近年、資源のリユース、リサイクルの観点から、使用後に接着接合部を解体して効率よく再利用できる解体性接着剤の開発が盛んに行われている。解体性接着とは、使用時は十分な接着強度を保ち、使用後に外部刺激を与えることにより接着強度が著しく低下し容易に解体可能となる接着材料及びその技術を指す。ポリアクリル酸 *tert*-ブチル (PtBA) は、酸触媒存在下で加熱することによって定量的に側鎖分解することから、ポリアクリル酸 (PAA) の前駆体として用いられてきた。PtBA は、分解によって PAA に変換されることによってガラス転移温度 (Tg) が大きく上昇すること及び揮発性のイソブテンが分解生成物として放出されることから、易解体性接着剤への応用が期待される。

本研究では、アクリル酸 *tert*-ブチル (tBA) をラジカル系光重合開始剤を用いて重合し、その後、PtBA の光酸発生剤による光解重合反応を検討し、解体性接着剤の開発を目指す。ここでは、光重合反応特性について報告する。



Scheme 1 Polymerization of tBA by photo-radical initiator and degradation of PtBA by photo or thermal-acid initiator.

2. 実験

〈 tBA の光重合特性 〉

- ① tBA にラジカル系光重合開始剤(イルガキュア 819)を 1, 3, 5 及び 10wt%加えた。
- ② ①で調整した溶液 0.1mL を PET 板に塗布しガラス板とサンドし、紫外線を室温で 1, 3, 5 及び 10 分間照射 (波長 365nm, 照度 1mW/cm²) し PET 板とガラス板を接着させた。
- ③ PET 板とガラス板を剥離し、重合物を回収した。重合物の GPC 曲線及び¹H-NMR スペクトルから、重合特性を評価した。

〈 重合物の溶媒への溶解性 〉

光重合で得た PtBA を *o*-キシレン、トルエン及びクロロホルム溶液を、それぞれメタノール、ヘキサン、メタノール/水及びメタノール/水(氷浴中)に滴下して、溶媒への溶解性を検討した。

1 : 日大理工・学部・応化, College of Science and Technology, Nihon Univ. 2 : 日大理工・院・応化, Graduate School of Science and Technology, Nihon Univ. 3 : 日大理工・客員研究員・応化, College of Science and Technology, Nihon Univ. 4 : 日化精工株式会社, Nikka Seiko Co., Ltd. 5 : 日大理工・教員・応化, College of Science and Technology, Nihon Univ.

3. 結果・考察

Fig. 1 に紫外線照射時間 1min の条件下で異なる開始剤量で得た重合混合物の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを示す。tBA の二重結合由来の(a), (b)及び(c)のシグナルは紫外線照射により著しく減少した。さらに PtBA 由来の(f), (g)及び(h)が出現していることから tBA が重合し PtBA が生成していることを確認した。(e)のシグナルは開始剤由来のシグナルで、添加重量比が高くなるとともに強く検出された。

次に Fig. 2 には紫外線照射時間 1min の条件下で異なる開始剤量で得た重合混合物の GPC 曲線の変化を示す。重合速度は極めて速く、大部分の tBA 及び開始剤由来のピークが著しく減少した。

Fig. 3 に紫外線照射時間 1min の条件における仕込み開始剤の重量組成と生成モノマーの Mn 及び Mw/Mn の関係を示す。開始剤の組成が増加すると Mn は徐々に減少し 3wt%以上では、Mn はほぼ一定になった。また、Mw/Mn は開始剤組成に依存せずほぼ一定値 2 になった。さらに、開始剤組成を 1wt%一定とし、異なる紫外線照射時間で得た重合物の GPC 曲線の変化において、紫外線の照射により tBA のピークが著しく減少したが、それ以後照射時間に対し tBA と PtBA のピーク強度比はほとんど変化せず、分子量特性も一定であった。これらの結果は、光重合速度が極めて速いこと及び光重合反応が通常のラジカル重合反応特性に従っていることを示している。

Table 1 に重合混合物の様々な溶媒への溶解性を示す。表の結果より生成した PtBA は溶媒トルエン - 沈殿剤メタノール/水(氷浴中)系で再沈殿精製できることがわかった。

4. 結言

- ・開始剤の重量を増加させると tBA の重合率が増加し、Mn が減少することが確認された。
- ・紫外線照射時間の増加とともに tBA の重合率が増加するが、生成した PtBA の Mn 及び Mw/Mn がほぼ一定であることが確認された。

以上、tBA の光重合反応は、通常のラジカル重合特性に従うことが示された。

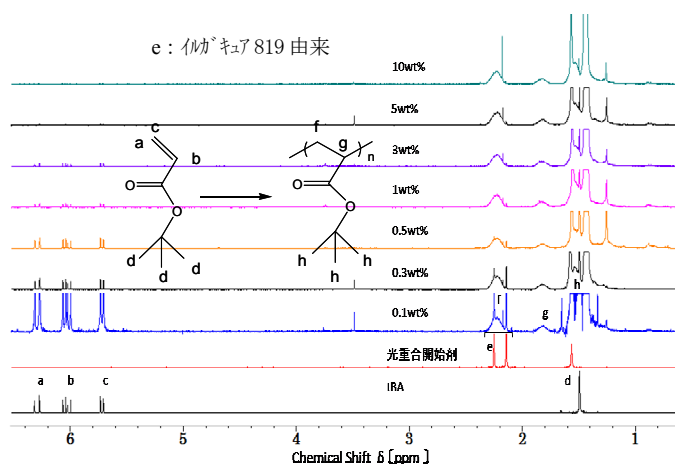


Figure 1 $^1\text{H-NMR}$ spectra of polymerization mixture.

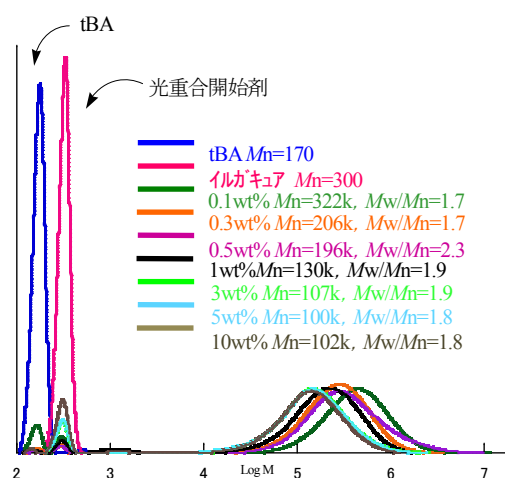


Figure 2 GPC curves of polymerization mixture.

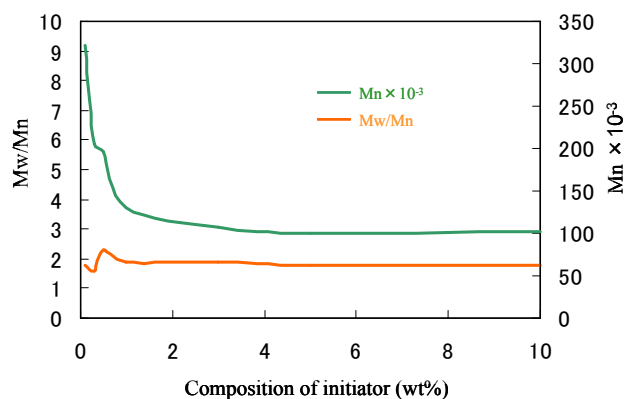


Figure 3 Plot of composition of initiator in feed vs. molecular weight characteristic of resulting polymer.

Table 1 Reprecipitation condition of polymerization mixture.

Reprecipitant Solvent	Methanol/water			
	Methanol	Hexane	Methanol/water	Methanol/water (ice bath)
Toluene	Soluble	Soluble	Insoluble(white turbidity)	Insoluble(white turbidity, precipitate)
<i>o</i> -xylene	Soluble	Soluble	Insoluble(white turbidity, separation)	Insoluble(white turbidity, separation)
Chloroform	Soluble	Soluble	Insoluble(white turbidity)	Insoluble(white turbidity)