

N-8

透明ポリメタクリル酸メチル/ポリカーボネートブロック共重合体の合成と物性

Synthesis and Physical Properties of Transparent Poly(methyl methacrylate) / Polycarbonate Block Copolymers.

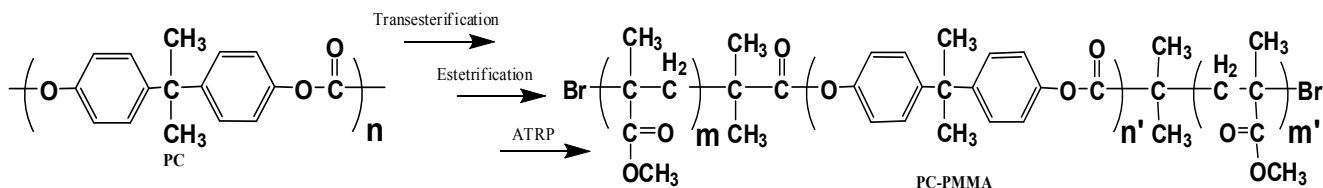
○黒田和宏¹・大松一喜²・佐々木大輔³・星徹⁴・萩原俊紀⁴・澤口孝志⁴*Kazuhiro Kuroda¹, Kazuki Daimatsu², Daisuke Sasaki³, Toru Hoshi⁴, Toshiki Hagiwara⁴, Takashi Sawaguchi⁴

Abstract: Polycarbonate (PC) and poly(methyl methacrylate) (PMMA) are transparent materials. PC is superior in impact resistance and heat resistance. On the other hand, PMMA is superior in weather resistance and surface hardness. The blend of PC and PMMA is expected as a new transparent material. However, since PC and PMMA are immiscible, it is not possible to easily prepare the transparent composite. In this study, PC-PMMA block copolymers were synthesized by atom transfer radical polymerization of methyl methacrylate using PC macroinitiator and physical properties of the copolymers were evaluated.

1. 緒言

ポリカーボネート(PC)とポリメタクリル酸メチル(PMMA)は、透明材料としてそれぞれ優れた性質を持っている。PCは耐衝撃性や耐熱性に優れており、PMMAは耐候性や表面硬度に優れている。一方、PCはPMMAより耐候性や表面硬度に劣っており、PMMAは耐衝撃性や耐熱性に劣るという欠点を持つ。そこで、これらをブレンドすることによって、両者の特性を併せ持った透明複合材料の創製が期待できる。しかし、両者は非相溶であるので、ブレンド複合体はマクロ相分離により白濁する。

本研究では、PCをマクロ開始剤としたメタクリル酸メチル(MMA)との原子移動ラジカル重合(ATRP)によりPC-PMMAブロック共重合体をPC及びPMMAの組成比を変えて合成し(Scheme 1参照)、PC、PMMA及びブレンド複合体の物性を比較した。



Scheme 1 Preparation of PC-PMMA block copolymer.

2. 実験

[実験 1 : PC-PMMA ブロック共重合体の合成]

- ・エステル交換反応：両末端ヒドロキシ化 PC (PC-OH:Mn:1.1×10⁴, Mw/Mn=1.8) は、PC(Mn=4.1×10⁴, Mw/Mn=1.6)とビスフェノール A(BPA)とのエステル交換反応により合成した。
- ・エステル化反応：PC マクロ開始剤 (PC-Br:Mn:1.2×10⁴, Mw/Mn=1.9) は、PC-OH と 2-ブロモイソブチリルブロミド (BMPB) とのエステル化反応によって両末端に臭素基を導入した。
- ・原始移動ラジカル重合(ATRP)：Table 1 の条件により、PC-Br, 臭化銅 (I) (CuBr) 及び N,N,N',N'',N'''-ペンタメチルジエチレントリアミン (PMDETA) をシクロヘキサノン(CHN)に溶解後、MMA を添加し、80℃で 6 時間反応を行った。再沈殿後、生成物を減圧乾燥することで、PC-PMMA ブロック共重合体を得た。

各反応の進行は、¹H-NMR スペクトル及び GPC 曲線により評価した。

[実験 2 : PC-PMMA ブロック共重合体の透明性の評価]

PMMA (Mn=5.6×10⁴, Mw/Mn:1.7, pellet), PC(Mn=2.1×10⁴, Mw/Mn:1.7, pellet), Blend (PMMA/PC=70/30[wt%]) 及び実験 1 で合成した PC-PMMA ブロック共重合体のプレスフィルム(ヒートプレス:200℃, 30MPa)を作成し、UV-vis スペクトルでその透明性を評価した。

1: 日大理工・院・応化, Graduate School of Science and Technology, Nihon Univ. 2: 住友化学株式会社, Sumitomo Chemical Co. Ltd.

3: 日大理工・客員研究員・応化, College of Science and Technology, Nihon Univ. 4: 日大理工・教員・応化, College of Science and Technology, Nihon Univ.

3. 結果・考察

各生成物の ¹H-NMR スペクトルを Fig.1 に示す。

PC-OH では 6.7ppm(a)及び 7.1ppm(b)に OH 基に隣接するプロトン由来の新たなシグナルが出現し、PC-Br ではこれらのシグナルが消失した。また、PC-Br 特有の Br 基に隣接するメチルプロトンが 2.1ppm(c)に出現した。PC-PMMA ブロック共重合体では、PC 鎖に由来するシグナル 7.1ppm(A, B)と 1.6ppm(C)に加えて、PMMA 鎖に由来するシグナルが 1.8ppm(2), 0.8~1.0ppm(3)及び 3.6ppm(4)に出現した。これらの結果から、一連の合成の進行を確認した。

Table 2 に ATRP の各反応条件における PC-PMMA ブロック共重合体の合成結果を示す。PC-PMMA ブロック共重合体は、マクロ開始剤である PC-Br の Mn=1.2×10⁴から Mn=1.5×10⁴~3.6×10⁴に増加したが、Mw/Mn は 1.6 及び 1.7 とほとんど変化しなかった。また、共重合体中の各ブロック鎖の重量組成比は PMMA/PC=48/52~90/10[wt%]を示した。

Fig. 2 に PMMA, PC, Blend (PMMA/PC = 70 / 30 [wt%])及び PC-PMMA ブロック共重合体の UV-vis スペクトルを示す。PMMA 及び PC の透過率は波長 600nm で 80%以上の高い値を示した。それに対し、両者のブレンド複合体である Blend(PMMA/PC=70/30[wt%])では透過率が著しく低下した。これは両者が互いに非相溶性であるためにマクロ相分離構造を形成し、ドメインサイズが可視光線の波長よりも大きくなったことによると考えられる。一方、PC-PMMA ブロック共重合体の透過率 (600nm) は PC-PMMA(1ml):50% , (5ml):68% , (10ml):85%以上となり、PMMA 組成が高くなるにつれて透過率が向上した。このように共重合体の透過率は、ブレンド複合体と比較してどの組成においても高い値を示した。このことから、PC-PMMA ブロック共重合体は、可視光波長以下のドメインサイズから成るマイクロ相分離構造を形成していると考えられる。

4. 結言

- ¹H-NMR スペクトル及び GPC 曲線から、PC-PMMA ブロック共重合体の合成を確認した。
- PC-PMMA ブロック共重合体の透過率は、ブレンド複合体 Blend(PMMA/PC=70/30[wt%])よりも高く、PMMA 組成が高いほど向上した。

Table 1 Reaction conditions for preparation of PC-PMMA block copolymer by ATRP.

Sample	PC-Br [g]	CuBr [mg]	PMDETA [ml]	MMA [ml]	CHN [ml]
1				1.0	
2	1.0	36.3	53.0	5.0	15.0
3				10.0	

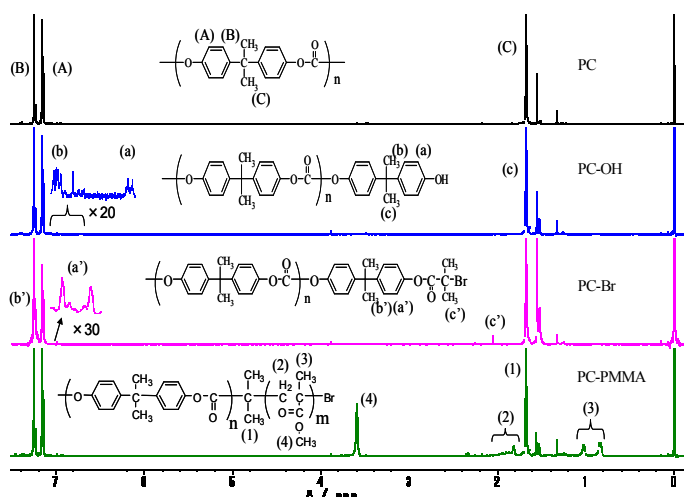


Fig.1 ¹H-NMR spectra of PC, PC-OH, PC-Br and PC-PMMA block copolymer.

Table 2 Preparation results of PC-PMMA copolymer by ATRP.

Sample	Mn	Mw/Mn	Yield [%]	Ratio of weight (PMMA/PC) ¹ H-NMR
1	1.5×10 ⁴	1.6	68.3	48 / 52
2	2.4×10 ⁴	1.6	78.5	81 / 19
3	3.6×10 ⁴	1.7	90.3	90 / 10

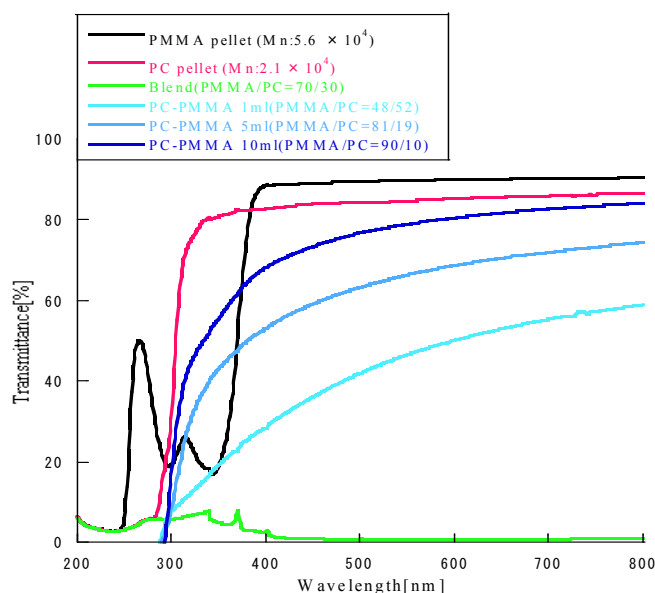


Fig. 2 UV-vis spectra of PMMA, PC, Blend (PMMA/PC) and PC-PMMA.