

# スチレン系耐熱性樹脂 (MS $\alpha$ ) の開発

## Research on Styrenic Heat-Resistant Polymer (MS $\alpha$ )

木村正生<sup>\*<sup>(1)</sup></sup> Masao KIMURA  
 山本敏浩<sup>\*<sup>(2)</sup></sup> Toshihiro YAMAMOTO  
 齋藤圭一<sup>\*<sup>(3)</sup></sup> Keiichi SAITO  
 田中利昌<sup>\*<sup>(3)</sup></sup> Toshimasa TANAKA  
 山岡育朗<sup>\*<sup>(2)</sup></sup> Ikuro YAMAOKA

### 抄 録

汎用性樹脂であるポリスチレン(PS)の耐熱性を上げるために $\alpha$ メチルスチレン( $\alpha$ MS)と共重合することを検討し、使用温度を約50°C上げることができた。 $\alpha$ MSを含んだ系では $\alpha$ MSが熱分解をおこしやすいが、本重合法では天井温度より高温で重合することで解重合も同時に進行させることにより、分解しやすい化学結合を避けることができるようになり、成形加工安定性が向上できた。又、解重合により反応速度が遅くなった分は、触媒等の重合条件を検討することで工業的に意味のある合成法(連続塊状重合法)に適用できることを見いだした。合成されたMS $\alpha$ は表面硬度、弾性率は熱可塑性樹脂の中では最高の特性を有することが見いだされた。

### Abstract

To enhance the heat resistance of polystyrene (PS), a general-purpose resin, we have studied copolymerization with  $\alpha$ -methylstyrene ( $\alpha$ MS). As a result, the working temperature could be raised by about 50°C. With resin systems, containing  $\alpha$ MS, the thermal decomposition of  $\alpha$ MS is apt to occur. In the polymerization process we have developed, depolymerization proceeds along with polymerization at a temperature higher than the ceiling temperature. Accordingly, chemical bonds which are apt to decompose can be avoided and molding stability is improved. Though the reaction rate is decreased due to depolymerization, the process developed by us can be applied to an industrial synthesis process (continuous bulk polymerization process) by changing the polymerization conditions of catalyst and others as appropriate. The MS $\alpha$  obtained by this process has the highest surface hardness and flexural modulus among thermoplastics.

## 1. 緒 論

汎用樹脂の高性能化の市場要求は強く、新日本製鐵グループで保有しているポリスチレンに対しても耐熱性の向上が強く望まれている<sup>1)</sup>。非結晶性の樹脂の耐熱性を上げるには、その化学構造にかさ張った繰り返し単位を導入して主鎖の剛直性を増すことが一般的である<sup>2)</sup>。

良く用いられるモノマーとしては、無水マレイン酸、マレイミド、 $\alpha$ メチルスチレン( $\alpha$ MS)等が挙げられる。スチレン系樹脂の耐熱性を上げるには、 $\alpha$ MSは溶解性が良く、特別な溶媒も必要としないことからフリーラジカル塊状重合に良く用いられるが、 $\alpha$ MSを含む反応系は著しく反応速度が低くなり、かつ低分子量物が副生して物性、特に耐熱性が悪くなる欠点を有していた。その他の重合法、即ちアニオン重合等では製造単価が高くなり、実用的な方法とは言えない。

又、 $\alpha$ MSそのものは主鎖にかさ張っている基(メチル基)の立体障害のために耐熱性が高いが、同時に熱分解しやすく、ポリ( $\alpha$ メ

チルスチレン)ホモポリマーはその耐熱性がガラス転移温度185°Cと優れているが、天井温度が61°Cと低いため成形時に熱分解を起こして成形材料としては用いることができない<sup>3)</sup>。共重合体にしても、 $\alpha$ MSの繰り返し単位が3つ以上並ぶと分解しやすくなることから、 $\alpha$ MSの多い組成では構造材料として適したものは得られないが、 $\alpha$ MSの少ない組成において、逆に天井温度よりも高い温度で重合することで熱分解しにくい成形材料を得ることができる筈である。高い温度で重合することで分子量の高いものを得ることは難しくなるが、触媒等の工夫により高分子量物を重合しようと考えられる。

本研究は、上記の考えに基づいて、耐熱性に優れ、弾性率の高いスチレン系樹脂を得るために $\alpha$ MSとメチルメタクリレート(MMA)とのランダム共重合体(図1にその化学構造を示す)を合成することを検討した。これは新日鉄化学(株)が製造販売しているエスチレンMSの耐熱性グレードとしての開発である。

MS $\alpha$ 自身は既に研究されたことがある材料だが、製造が極めて難しいために商品化には至っていない<sup>4)</sup>。重合速度が遅く、後加工がしにくいためである。重合方法としては、乳化重合、溶液重合等が考

\*<sup>(1)</sup> 技術開発本部 先端技術研究所 化学研究部  
主任研究員 理博

\*<sup>(3)</sup> 技術開発本部 先端技術研究所 化学研究所 研究員

\*<sup>(2)</sup> 技術開発本部 先端技術研究所 化学研究部 主任研究員

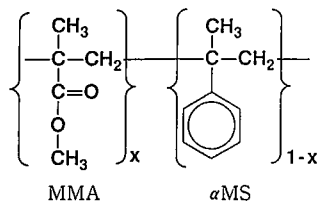


図 1 MS $\alpha$ の化学構造

MMAはメチルメタクリレート、 $\alpha$ MSは $\alpha$ メチルスチレン  
xはモル比率を表す

えられるが、現有設備を転用できることでコスト的にも最も有利と考えられる連続塊状重合で、 $\alpha$ MSを含む共重合体を製造するために必要とされる合成条件を検討した。製造プロセスは重合以後にも未反応モノマーを取り除く脱揮工程や、添加剤処方等があるが、本報告では省略する。

得られた共重合体は予想どおり耐熱性に優れていたが、更に第三のモノマー（スチレン、アクリロニトリル、無水マレイン酸、等）と共重合することで特性を改良することが可能である。本報では一例として、スチレンを共重合することで、耐熱性を損なわずに流動性を向上することができた結果も併せて報告する。

## 2. 本 論

### 2.1 実 験

重合は120mlのオートクレーブ中で行い、転化率は反応液をクロロホルムで希釈した後、メタノール中に滴下して再沈した固形分を秤量した。分子量は東ソー製のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)を標準分子量のポリスチレンで検量線を作り、測定した。共重合体中のモノマー組成比は<sup>1</sup>H-NMR(日本電子製FX90Q)を用いてMMAのメトキシ基と $\alpha$ MSのフェニル基のプロトン比により求めた。

共重合組成比を求める重合実験のみは開始剤を含まないアンプルによる熱重合で、反応温度を100,120,140°Cで添加率10%以下になるように時間を調整して求めた。連続重合用の時間-添加率解析等は開始剤として過酸化剤を用いて行った。用いた酸化剤は1官能性から4官能性までいろいろと変え、転化率、分子量、組成等を調べた。

得られたポリマーの特性はCSI社製のMini-Max射出成形機を用いて抗酸化剤を所定量添加した後に丸型ダンベル片に成型し、JISに準じた方法で特性評価を行った。

### 2.2 結 果

#### 2.2.1 共重合組成比

図2に仕込みモノマー比とポリマー中のモノマー組成比の関係を表す共重合組成曲線の反応温度依存性を示す。共重合体中の $\alpha$ MSの含有率は反応温度に大きく依存し、低い温度では $\alpha$ MSはポリマー中にMMAよりも多く取り込まれるが、温度が高くなるにつれて入りにくくなってゆき、140°C以上の反応温度ではMSを20mol%以上含むような共重合体は生成しない。

共重合の場合、モノマー間の組み合わせによって反応性が異なる。その反応性は一般のビニル系共重合では図3に示すような成長素反応式中の反応速度定数の比として決定される。共重合反応性比 $r_1$ 、 $r_2$ を求める方法は一般の成書にも多く掲載されており、ここでは詳述するのをさけるが、1)交点法、2)Fineman-Ross法、3)Mayo-Lewis積分法の3種類の方法が考えられる<sup>9)</sup>。それらの方法を用いて得られ

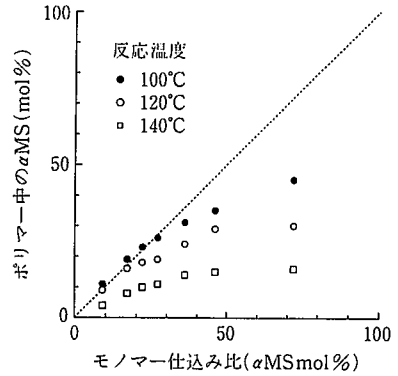
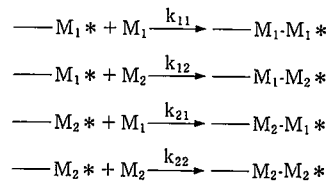


図 2 MS $\alpha$ の共重合組成比の温度依存性



$M_1$ :  $\alpha$ MS,  $M_2$ : MMA  
 $r_1 = k_{11}/k_{12}$ ,  $r_2 = k_{21}/k_{22}$   
 \*はラジカルを表す

図 3 共重合素反応式

表 1 各式より求めた $r_1$ 、 $r_2$ 値

反応温度 (°C)	100		120		140	
	$r_1$	$r_2$	$r_1$	$r_2$	$r_1$	$r_2$
交点法	0	0.9	-0.2	1.2	-0.4	2.8
Fineman-Ross 法	0	0.9	-0.1	1.3	-0.3	2.9
Mayo-Lewis 法	0	0.9	-0.3	1.2	-0.3	2.8

た $r_1$ 、 $r_2$ の温度依存性を表1に示す。

スチレンと $\alpha$ MSの100°Cにおける反応は他の研究者によっても調べられており、共重合反応性比は $r_1=0.01$ 、 $r_2=60$ という値が得られている<sup>9)</sup>。本研究で得られたMMAと $\alpha$ MSの共重合反応性比は $r_1=0.0$ 、 $r_2=0.9$ ということと比較すると、MMAの $\alpha$ 位のメチルが立体障害として反応速度に及ぼす影響がよくわかる。スチレン同士の結合は立体障害になる基が水素であるため、反応に殆ど影響を与えず、 $r_2$ が大きな値をとる。

一般には、 $r_1$ 、 $r_2$ は反応温度による影響をあまりうけない<sup>9)</sup>といわれているが、この反応では大きく影響を受けた。表1から明らかのように、どの方法においてもほぼ同じ値が得られているが、 $r_1$ の値は0又は負の値を取っており、通常とは異なった共重合の反応形式をとっているものと思われる。そして、反応温度が高くなるにつれて $r_1$ の値が小さくなっていくと同時に、 $r_2$ の値が大きくなっていくことがわかる。

前述したように、 $r_1$ は反応速度定数の比であり、図3に示したように $r_1 = k_{11}/k_{12}$ である。 $\alpha$ MSのホモポリマーは一般的にこの温度では解重合をおこすことから、 $k_{11}$ が負であると考えられる。即ち $\alpha$ MSラジカルが生長末端になっている共重合鎖に $\alpha$ MSモノマーが付加していき、新たに $\alpha$ MSラジカルが生成する反応の逆反応がおきていること、即ち、解重合が生じていることが予想される。そこで反応式

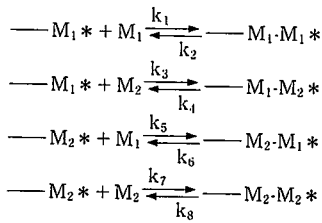


図 4 解重合を考慮した共重合素反応

としては図 4 に示すような解重合を考慮するほうが適していると考えられる<sup>9)</sup>。MMA の解重合に関しては、MMA ホモポリマーの天井温度が164°Cであることから、この反応温度領域については考慮する必要はないものと考えられるが、それを検証するにはより精密で詳細な実験を必要とするため、次報以降で報告する。

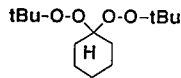
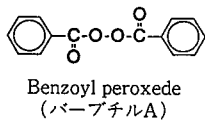
2.2.2 連続塊状重合法への応用

(1) 開始剤の効果

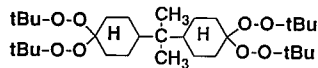
高温で重合するため、解重合との競争反応になり、反応速度が遅い。開始剤を多官能にすることで分子量の低下を改良することを検討した。検討した多くの開始剤の中で官能基数の異なる代表的な開始剤の構造を図 5 に示す。又、表 2 にその開始剤を用いて開始剤の官能基濃度を一定となるようにして重合した場合に生成したポリマーの分子量、添加率及びポリマー中の  $\alpha$ MS 含量を示す。官能基数が増えるにつれて分子量は大きくなっており、多官能性の開始剤を用いることで転化率、組成は同等で、分子量が大きいポリマーを得ることができた。つまり、他官能の開始剤から高分子鎖が分岐するようにして生長していくため分子量は大きくなるが、重合そのものの形式は変わらないため転化率や組成が変わらないものと思われる。

(2) 転化率、分子量の時間依存性

上記の結果に基づき、開始剤としてパーカドックス12を用いてモノマーの仕込み比70/30mol %で重合し、転化率の時間依存性を調べ



1,1-Di-t-butyl peroxy cyclohexane  
(トリゴノックス12)



2,2-Bis(4,4'-di-t-butyl peroxy cyclohexyl) propane  
(パーカドックス12)

図 5 開始剤の化学構造

表 2 各開始剤を用いた場合の分子量、添加率、組成

開始剤	パーブチルA	トリゴノックス22N70	パーカドックス12
分子量 (Mw) $\times 10^4$	5.40	7.73	8.64
転化率 (%)	47	43	44
$\alpha$ MS の組成 (mol %)	18	18	19

Mw:モレキュラーウエイト

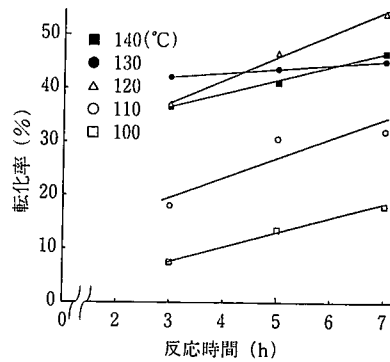


図 6 転化率の時間変化の反応温度依存性

た。開始剤の濃度を一定(2400ppm)とし、反応温度をかえて転化率を求めた結果を図 6 に示す。反応温度を上げていくと転化率は高くなっていくが、120°Cを越えると逆に反応時間が長くなるにつれて低くなっていく。又、時間変化の様子も120°Cまでは傾きが段々急になっていくが、120°Cからは緩やかになっていくことが見いだされた。

120°Cまで転化率が高くなる理由は、用いた開始剤の一時半減温度が118°Cであるため低い温度では開始剤の分解が遅く(100°Cでは半減期が4時間、110°Cでは2時間)、フリーラジカルの発生が少なく、重合が進まないためであり、同時に残留している開始剤が多いために重合が新たに進行して転化率が上がる。高温では逆に分解が早く進みすぎてしまい(140°Cでは約10分ごとに濃度が半分になる)、かつ高温になって反応液の流動性が更に良くなってしまった結果、重合を促進するゲル効果を起こすのに必要な粘度、即ち高い転化率に達する前に開始剤がなくなり、それ以後の重合がすべて熱重合でしか進行しないために転化率が上がらないものと思われる。

又、 $\alpha$ MS のポリマー中での組成は図 2 で得られた値と同じであり、温度が高くなると  $\alpha$ MS 含有量が少なくなっていくことから、開始剤の有無にかかわらず重合形式は同じように進行していくこと、反応液内のモノマー組成の変化はあってもポリマーの組成にまで大きな影響を与えるほどではないことがわかった。

このことから、この開始剤を用いる場合には120°Cで重合させることが最も効率が良いことがわかった。

(3) 転化率、分子量の開始剤濃度依存性

用いる開始剤の最適値を求めるために開始剤濃度と転化率及び分子量の関係を120°Cにおいて調べた。その結果を図 7 に転化率の、図 8 に分子量の時間変化に示す。開始剤を何も入れないと熱重合しか起こさないため転化率は低く分子量は大きい。開始剤の量を増やしていくと転化率が高くなっていくが、図 8 に示すように分子量が低くなっていくので反応時間を長くする必要がある。転化率が高いほうが効率がよいが、MS $\alpha$  の反応液は転化率を高くすると粘度が高くなりすぎ、後の脱揮工程等に差し障りが生じるので、実際の製造プロセスでは欲しい分子量によって最適の開始剤濃度と反応時間を決定する必要がある。

2.2.3 MS $\alpha$  の特性

$\alpha$ MS の含有量とガラス転移温度( $T_g$ )の関係を図 9 に示す。一般にはランダム共重合体のガラス転移温度は Fox の式に従う<sup>7)</sup>。

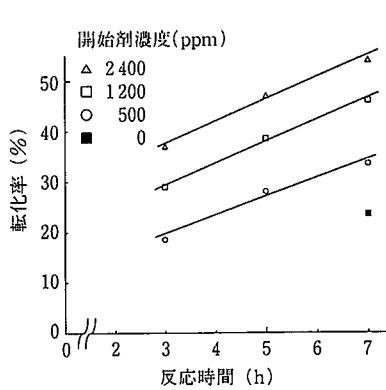


図 7 転化率の開始剤濃度依存性

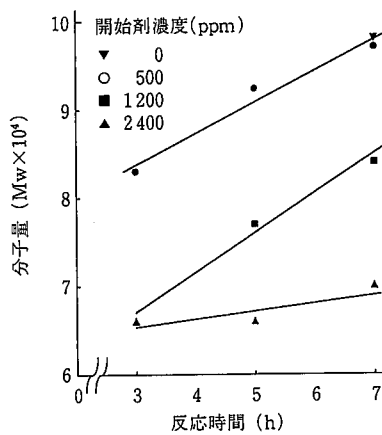


図 8 分子量の開始剤濃度依存性

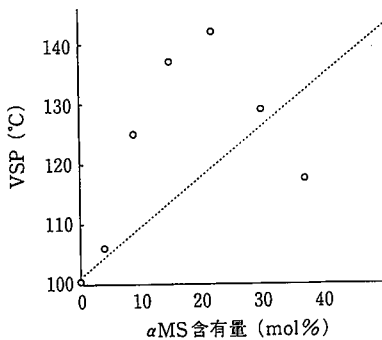


図 9 ヒカット軟化点(VSP)の組成依存性

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_1}{T_{g1}} + \frac{W_2}{T_{g2}}$$

ここで、 $W_1$ と $W_2$ はモノマーのモル比率、 $T_{g1}$ と $T_{g2}$ は $\alpha$ MS及びMMAホモポリマーのガラス転移温度である。図中の点線はポリ( $\alpha$ メチルスチレン)(P( $\alpha$ MS))とポリ(メチルメタクリレート)(PMMA)の両ホモポリマーの $T_g$ を結んだFox式により予想される $T_g$ であるが、この系では予想温度よりも高温になっていることから、 $\alpha$ 位のフェニル基による立体障害に基づく耐熱性向上効果が大きいことがわかる。前述したスチレンとの共重合の系では予想値と実測値はほとんど一致しており、立体障害の大きさによって耐熱性向上効果が違うことがわかる。

表 3 MS $\alpha$ , PMMA, MS $\alpha$ -Sの主な特性比較

項目	単位	MS $\alpha$	MS $\alpha$ -S	PMMA
ガラス転移温度	(°C)	149	136	102
ヒカット軟化点	(°C)	140	130	98
引張強度	(MPa)	85	74	66
曲げ弾性率	(GPa)	3.3	3.2	2.7
引張衝撃値	(J)	3.2	1.3	1.3
Rockwell 硬度 (L scale)		108	103	97
鉛筆硬度		4H	3H	2H
吸水率	(%)	0.35	0.31	0.39

主鎖中の $\alpha$ MSの含有量が25mol%までは著しく $T_g$ は高くなっていくが、それ以上入ると逆に低下してしまう。これは $\alpha$ MSの熱分解のため低分子量物が発生し、可塑剤的な役割を果たすために $T_g$ が低下していくものと考えられる。熱分解そのものはある程度までは抗酸化剤を混ぜることで改良できる。

$\alpha$ MS含量が20mol%のMS $\alpha$ 及び次節で報告するスチレン(Sで示す)で変性した(20mol%)MS $\alpha$ -Sの力学強度、熱的物性等について表3にまとめた。比較のためPMMAの値も示す。いずれの樹脂も高透明性であるが、PMMAの欠点である耐熱性(ガラス転移温度とヒカット軟化点)と吸水性はいずれも $\alpha$ MSと共重合することで改良されており、特に耐熱性はエンジニアリングプラスチックの領域に入っている。又、主鎖の剛直さを反映して曲げ弾性率が高い樹脂であるPMMAよりも優れており、熱可塑性の樹脂の中では最高に近い値を示している。その他の力学特性(引張強度、引張衝撃値)もPMMAよりも優れていることがわかった。予想されていなかったことであるが、表面硬度が高いことが見出された。PMMAは架橋型の熱硬化樹脂を除けば最も傷つきにくく、航空機の窓にも使用されている。MS $\alpha$ は更に優れた表面特性を有しており、熱可塑性樹脂のなかでは最も高い鉛筆硬度を有していることがわかった。

#### 2.2.4 MS $\alpha$ の変性

MS $\alpha$ は耐熱性を向上した分だけ流動性が低くなっているため、成形が一般のスチレン系の樹脂に比べて難しい。そこで樹脂の中では最も流動性が高いスチレンを共重合することで、耐熱性を損なわずに流動性を向上することを試みた。今までに検討したような反応条件等と同じように実験し、スチレンと共重合する場合にも重合条件は二元系と全く同様に行えば良いことがわかった。

そこでモノマーの仕込み比をかえて $\alpha$ MSの含有量が一定(23mol%)になるようにして重合した。得られた三元系共重合体の流動性を示すメルトインデックス(MI)とガラス転移温度( $T_g$ )のスチレン組成依存性を図10に示す。スチレンが20mol%までは $T_g$ の低下が小さいうえにMI値は上昇してゆき、20mol%の三元共重合体はMS $\alpha$ の高い耐熱性を維持したまま流動性を向上させることに成功している。一方、25mol%になるとMI値は高くなるが $T_g$ が20°Cも低下してしまうことがわかった。その他の特性はMMAをスチレンで置き換えた分だけPMMAに近い値をとるようになるが、吸水率のみは低下でき、使用時の特性低下や成形前の処理等を改良できた。

### 3. 結 言

MS $\alpha$ の共重合組成と反応形式から実際に製造するための重合条件を検討してきた結果を中心に述べた。この反応系は重合と解重合が同時に進行する特殊な場合であるが、反応条件を最適化することで

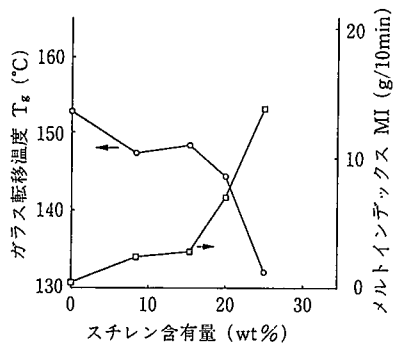


図 10 三元共重合体のガラス転移温度(T<sub>g</sub>)とビカット軟化点(VSP)のスチレン含量依存性

$\alpha$ MS モノマー同士の結合がないような  $\alpha$ MS 系共重合体を合成できることがわかった。これは熱分解しやすいことが最大の欠点であった  $\alpha$ MS 系共重合体にとって極めて好都合なことであり、MS $\alpha$  及びその 3 元共重合体がホモポリマーに比べて熱安定性が優れている原因になっているものと思われる。

得られたポリマーは予想どおりに耐熱性に優れ、曲げ弾性率も熱可塑性樹脂の中で最高級のものであることがわかった。更に表面の傷つきにくさにおいては熱可塑性の樹脂の中では最も優れていることが見いだされ、単体としての応用のみならず透明な成形体の保護膜としての応用も考えられる。

又、スチレンとの変性で示したように他のモノマーとの変性も極

めて容易に行うことができることから、他の樹脂との相溶性を制御することができ、ポリマーアロイの成分としても活用できる。例えばポリカーボネートとのポリマーアロイは半相溶性状態になることから、真珠光沢をもちながら力学特性に優れていること<sup>8)</sup>、結晶性樹脂とのリアクティブプロセッシングにより成形性の向上等が既に見いだされており、他の応用も幅広く考えられている<sup>9)</sup>。

製造プロセスの検討としては、重合段階と未反応モノマーを除去する段階、その後の添加剤処方等に分類されるが、今回は重合段階の検討結果のみを報告した。その後のプロセスについても順次報告したい。

#### 参考文献

- 1) Maul, J., Meyer, H. H. : Makromol. Chem. Macromol. Symp. 53, 23(1992)
- 2) Priddy, D. B., Traugott, T. D., Seiss, R. H. : J. Appl. Polym. Sci. 41, 383(1990)
- 3) Alfrey, Jr. T., Bohrer, J., Mark, H. : Copolymerization, High Polymer Series. Vol. VIII. Interscience, New York, 1952
- 4) Vandegaer, J. E. : US Patent 3,135,723. 1964
- 5) Ham, G. E. : Copolymerization, High Polymer Series. Vol. XVIII. Interscience, New York, 1964
- 6) Izu, M. et al. : J. Polymer Sci. A-1. 8, 1687(1970)
- 7) Fox, T. G. : Bull. Am. Phys. Soc. 1, 123(1956)
- 8) Yamamoto, T., Saito, K., Kimura, M. : Polymer Applications. 40, 87(1991)
- 9) Saito, K. et al. : Polymer Preprint. 41, 3882(1992)