

エチレンとプロピレンのマルチブロック共重合体の合成

Synthesis of Ethylene-Propylene Multiblock Copolymer

○ 中野大樹¹, 佐々木大輔², 星徹³, 萩原俊紀³, 澤口孝志³*Hiroki Nakano¹, Daisuke Sasaki², Toru Hoshi³, Toshiki Hagiwara³, Takashi Sawaguchi³

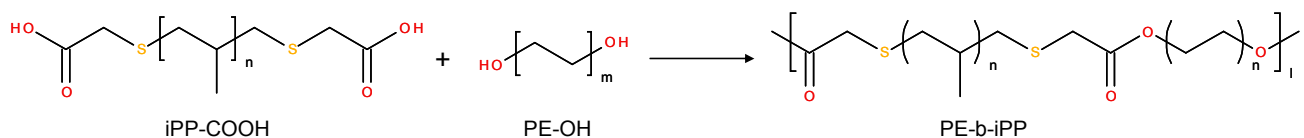
Abstract: Many plastic materials have been developed to seek high performance and long-term stability. However, waste plastics has occur social problems due to stabilization at natural environment.

In this study, chemically recyclable multiblock copolymer consisting of ethylene and propylene block chain was synthesized using step-wise esterification of the telechelic isotactic oligopropylene with succinic anhydride ring at both ends with terminally hydroxylated telechelic polyethylene. Physical properties of the resulting block copolymers were examined.

1. 緒言

ポリエチレン(PE)やポリプロピレン(PP)は低比重・低コストで成形加工性に優れており、大量生産され、あらゆる分野で使用されている。しかし、高性能、長期安定性を求めて開発されるプラスチック材料の多くは、自然環境の中で分解されず、プラスチック廃棄物の処理が大きな社会問題となっている。

本研究では、プラスチックの物性改良及び再資源化の観点から、PPの高度制御熱分解により調製した、両末端にビニリデン二重結合(TVD)を有するテレケリックオリゴプロピレン(iPP-TVD)の末端二重結合をチオール-エン反応^{[1], [2]}により官能基変換した両末端カルボキシル化オリゴプロピレンとシクロオクタジエンの開環メタセシス重合で調製した両末端ヒドロキシル化ポリエチレン^[3]との逐次エステル化反応によって原料へケミカルリサイクルできるマルチブロック共重合体の合成を目指す。



Scheme 1. Synthesis of PE-b-iPP by step-wise esterification of iPP-COOH and PE-OH.

2. 実験操作

【両末端ヒドロキシル化ポリエチレン(PE-OH)の合成】

PBD-OAc は cis-1,4-ジアセトキシ-2-ブテン(DAB)及び 1,5-シクロオクタジエン(COD)の開環メタセシス重合をベンゼン中 Grubbs Catalyst 1st Generation 存在下で反応温度 50°C で 24 時間反応を行い合成した。得られた PBD-OAc ($M_n=2.9 \times 10^3$, $M_w/M_n=1.70$)の水素化はトルエン溶媒中で Tris(triphenylphosphine)rhodium chloride 触媒、水素圧下(5Mpa)で 100°C, 24 時間反応を行い PE-OAc を得た。PE-OH は PE-OAc のテトラヒドロフラン分散液に、過剰量の水酸化カリウム/エタノール溶液を加えてアルカリ加水分解を反応温度 80°C, 5 時間加熱して得た。

【両末端カルボキシル化オリゴプロピレン (iPP-COOH) の合成】

両末端二重結合を有するテレケリックポリプロピレン(iPP-TVD, $M_n=1.0 \times 10^3$, $M_w/M_n=1.1$)は市販ポリプロピレン(iPP)の制御熱分解によって調製した。チオール-エン反応は、iPP-TVD と α, α' -アゾビスイソブチロニトリル(AIBN), トルエン溶媒及びメルカプト酢酸(TGA)を所定量加え窒素置換後、80°Cで所定の時間加熱した。反応終了後過剰量のメタノールで再沈殿精製し、沈殿を回収し iPP-COOH を得た^[4]。

1 : 日大理工・院 (前)・応化, Department of Materials and Applied Chemistry, Graduate school of Nihon-U . 2 : 三栄興業, San-ei Kogyo Corp.

3 : 日大理工・教員・応化, Department of Materials and Applied Chemistry, CST., Nihon-U .

【エチレン-プロピレンマルチブロック共重合体 (PE-b-iPP) の合成】

PE-b-iPP は PE-OH と iPP-COOH をトルエン溶媒中で溶解させ、触媒として硫酸を加える。100°C, 24 時間加熱し得た。得られた各生成物の分子特性は, IR 及び DSC などで評価した。

3. 結果及び考察

Fig. 1 に PE-OH, iPP-COOH 及び PE-b-iPP の IR スペクトルを示す。PE-OH における 3300cm⁻¹ 付近の吸収はヒドロキシル基に由来する。iPP-COOH のカルボン酸のカルボニル基に由来する吸収は 1700 cm⁻¹ に検出された。PE-b-iPP のスペクトルにおいて、iPP-COOH の 1700cm⁻¹ 付近の吸収は高波数側に僅かにシフトし、逐次エステル化が進行していることが示唆された。

Fig. 2 に PE-OH, iPP-COOH 及び PE-b-iPP の DSC 曲線を示す。検出されたピークから得たデータは Table にまとめた。PE-OH 及び iPP-COOH における 120°C 及び 98°C の吸熱ピークはそれぞれの主鎖の結晶融解に由来する。PE-b-iPP の 1st heating において 92°C 及び 118°C 付近にそれぞれ iPP 及び PE ブロック鎖由来の結晶融解ピークが現れたと考えられる。2nd heating においては 114°C に単一の吸熱ピークが観測され、PE 鎖由来の結晶融解ピークの可能性が高い。これは iPP より結晶融解温度が高い PE が 1st cooling の際に先に結晶化し、iPP の結晶化を阻害したことが考えられる。

4. 結言

¹H-NMR 及び IR スペクトルから PE-OH, iPP-COOH 及び PE-b-iPP の合成を確認した。PE-b-iPP の DSC 曲線から、iPP 鎖の結晶化が阻害され、PE 鎖のみが結晶化することが示唆された。

5. 参考文献

[1] for example; Charlos E.Hoyle et al., *Angew Chem International Ed*, 49, 1540-1573(2010)
 [2] 岡村晴之 他, 化学, 65, 70-71(2010)
 [3] H.Nakano, et. at., *Polym. Prepr. Jpn.*, 62(1), 852(2013)
 [4] Jerome Mazzolini, et.al., *Macromolecules*, 44, 3381-3387(2011)

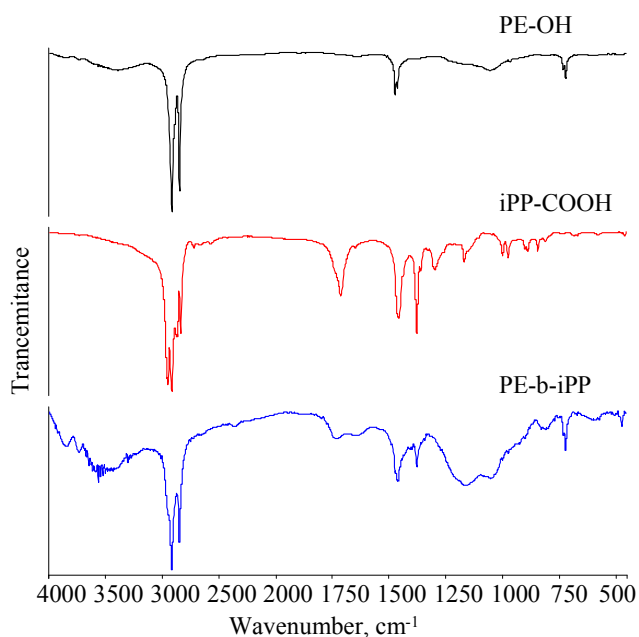


Fig. 1. IR spectra of PE-OH, iPP-COOH and PE-b-iPP.

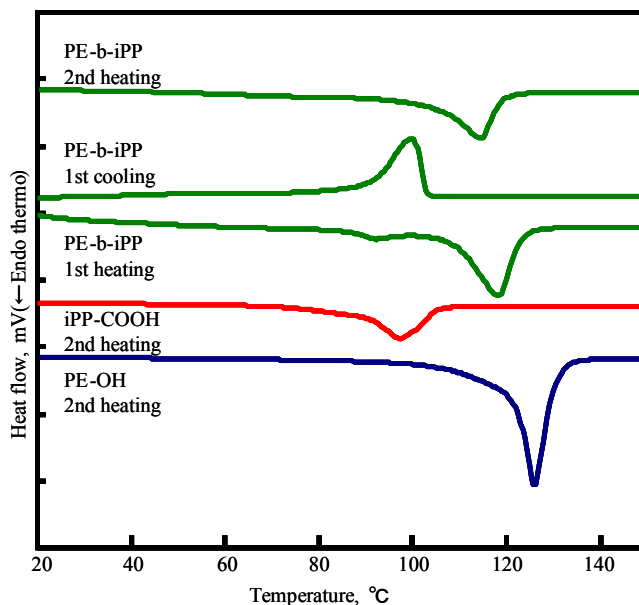


Fig. 2. DSC curves of PE-OH, iPP-COOH and PE-b-iPP.

Table 1 Tm, Tc, ΔHm and ΔHc of iPP-COOH, PE-OH and PE-b-iPP.

Sample	Tm, °C	Tc, °C	ΔHm, J/g	ΔHc, J/g
iPP-COOH	98		81	
PE-OH	120		153	
PE-b-iPP				
1st heating	92, 118		5, 89	
1st cooling		101		-80
2nd heating	114		71	