

高分子量テレケリックポリプロピレンの合成 Synthesis of Telechelic Polypropylene with High Molecular Weight

○森田翔太¹, 佐々木大輔², 星徹³, 萩原俊紀³, 澤口孝志³*Shota Morita¹, Daisuke Sasaki², Toru Hoshi², Toshiki Hagiwara³, Takashi Sawaguchi³

Abstract: Polypropylene (iPP) is a most productive plastic with excellent mechanical property, processability and cost performance. We reported on the selective synthesis of telechelic oligopropylene having terminal vinylidene double bond at both ends by controlled thermal degradation of commercial polypropylene and their application to copolymer synthesis and polymer blend. However, the molecular weight of telechelic oligopropylene was low, and the mechanical characteristic of iPP could not be sufficiently drawn. In this study, we tried to preparation of telechelic polypropylene with high molecular weight by controlled thermal degradation of polypropylene with an ultra high molecular weight.

1. 緒言

ポリプロピレン (iPP) は機械特性や成形加工性などの特性から、最も生産量の多いプラスチックである。また、重合触媒の開発により、 α -オレフィンとの共重合により様々な特性を有する iPP 系共重合体が製造されている。

近年は、金属やエンジニアリングプラスチックなどの代替材料としても注目されており、今後も応用範囲が拡大すると期待される。一方、塗装性や接着性、他ポリマーとの相溶性に乏しく、その改善が様々な方法で試みられている。

我々は市販のイソタクチックポリプロピレン(iPP: M_n 16 万)を原料として、両末端に二重結合を有するテレケリックオリゴマー (iPP-TVD)を選択的かつ高収率で得られる制御熱分解を独自に開発した[1]。さらに二重結合の官能基変換と新規 iPP 系共重合体やポリマーブレンドへの応用について報告してきた[2]~[4]。しかしながら、制御熱分解法では原料よりも低い分子量の iPP-TVD しか合成できず、共重合体やポリマーブレンドにおいて、iPP の機械特性を十分に引き出せなかった。そのため、iPP-TVD の高分子量化、特に成形加工可能な iPP-TVD の合成が重要だと考えられる。

本研究では、分子量 6,850 万の超高分子量 iPP を原料とした制御熱分解によって、市販 iPP と同等の分子量を有する iPP-TVD を合成することを目的とした。

2. 実験操作

超高分子量 iPP(粘度平均分子量 6,850 万)は東邦チタニウム(株)により提供された。超高分子量 iPP(5g)をフラスコに採取し、反応系内を窒素置換した。2mmHg に減圧しながら、所定温度に設定したメタルバスを用いて超高分子量 iPP を溶解した。完全に溶解したことを確認した後、熱分解した。溶解した超高分子量 iPP は窒素バブリングにより攪拌される。所定時間経過後、フラスコを室温まで冷却してから常圧に戻した。フラスコ内残存物は秤量後、熱キシレンで溶解し、メタノールに注ぎ、再沈殿精製して反応条件下で非揮発性の分解ポリマーとして得た。分解ポリマーの構造解析は¹³C NMR にて行い、分子量(PS 基準)特性は高温 GPC にて測定した。また、結晶融解温度(T_m)は DSC にて、そしてフィルムの成形加工性はヒートプレスにて評価した。フィルムの機械特性は粘弾性測定及び引張試験で評価した。

3. 結果・考察

Table に熱分解条件、残存物の収率及び分解ポリマーの分子特性をまとめて示す。分解温度の上昇及び分解時間の増加に伴い、残存物の収率は減少し、分解ポリマーの分子量も低下した。Fig. 1 に iPP-TVD($M_n=96,000$)の¹³C NMR スペクトルを示す。23.7, 20.5 及び 12.5 ppm にそれぞれ末端三置換型二重結合、末端ビニリデン二重結合及び末端 n-プロピルのメチル炭素に由来するシグナルが検出された。末端三置換型二重結合は、触媒残渣によって末端ビニリデン二重結合が異性化することで生成したと推測される。これらの末端基の積分比から一分子当りの二重結合の平均数 (f_1) を求めた。 $M_n=96,000$ (熱分解温度: 370°C、熱分解時間: 1 時間) においては $f_1=1.65$ であり、また $M_n=11,000$ (熱分解温

1 : 日大理工・研究生・応化, College of Science and Technology, Nihon Univ. 2 : 三栄興業, San-ei Kogyo, Corp. 3 : 日大理工・教員・応化, College of Science and Technology, Nihon Univ.

Table. Degradation condition, yield of residue and characteristic of degraded polymer.

No.	Degradation condition		Residue Yield, wt%	Degraded polymer						
	Time, h	Temp., °C		$M_n \times 10^{-4}$	$(M_{n0}/M_n)-1$ *1	M_w/M_n	f_T	mm	T_m , °C	Processability*4
original	—	—	—	6850	—	—	—	0.96	164	+
210	1	330	99.5	51.3	130	4.8	—	0.96	162	+
211	2		98.7	28.2	240	3.8	—	0.96	162	+
207	1	350	99.2	25.3	170	3.1	—	0.96	162	+
208	2		98.5	17.8	380	2.9	—	0.96	161	+
204	1	370	96.4	9.6	710	2.2	1.65*2	0.96	156	—
205	2		93.6	5.2	1300	2.4	—	0.96	160	—
206	3	390	86.4	2.9	2400	2.3	1.80*3	0.95	154	—
201	1		91	4.2	1600	2.3	—	0.95	159	—
202	2	76.2	2	3400	2.1	1.80*3	0.94	145	—	
203	3	52.7	1.1	6200	2.2	1.79*3	0.93	138	—	

*1: $(M_{n0}/M_n)-1$ is scission number.

*2: f_T value was estimated using 150MHz ^{13}C -NMR(JNM-ECA600) spectrum.

*3: f_T value was estimated using 125MHz ^{13}C -NMR(JNM-ECP500) spectrum.

*4: “Processability” was evaluated by heat press at 200°C.

度：390°C、熱分解時間：3 時間) では $f_T=1.79$ であった。これは市販 iPP 試料(M_n :10 万)から得た iPP-TVD の値 ($f_T=1.8$) に比較すると高分子量体ではやや低いが、低分子量体においては同等の結果である。

Fig. 2 に DSC 曲線を示す。融点(T_m)は分子量の減少とともに低下した。200°C でヒートプレスすることで成形加工性について検討した。

$M_n=100,000$ 以上においてフィルムが作製できることが明らかとなった。機械特性については当日述べる。また、官能基変換や共重合体合成において、高分子量のため反応性が低下の可能性がある、反応性の高い官能基変換や共重合体合成技術の開発を検討している。

4. 謝辞

150MHz ^{13}C -NMR を測定して頂いた日本電子(株)米田大祐氏、超高分子量 iPP を提供していただいた東邦チタニウム(株)魚住俊也氏に感謝申し上げます。

5. 参考文献

- [1] T. Sawaguchi, T. Ikemura and M. Seno, *Macromolecules*, 28, 7973-7978 (1995)
- [2] T. Hagiwara, H. Saitoh, A. Tobe, D. Sasaki, S. Yano and T. Sawaguchi, *Macromolecules*, 38, 10373-10378(2005)
- [3] T. Hagiwara, S. Matsumaru, Y. Okada, D. Sasaki, S. Yano and T. Sawaguchi, *J. Polym. Sci.: Polym. Chem.*, 44, 3406-3409(2006)
- [4] D. Sasaki, Y. Suzuki, T. Hagiwara, S. Yano and T. Sawaguchi, *Polymer*, 49, 4094-4100(2008)

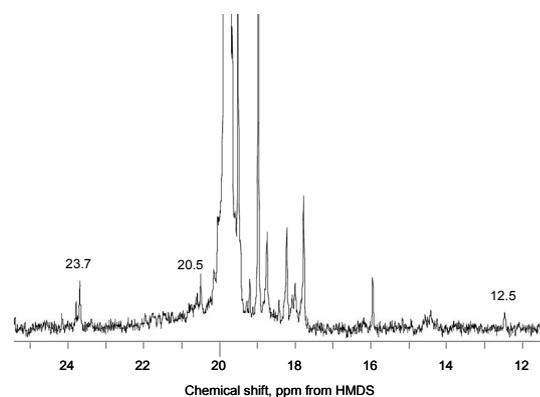


Fig. 1 ^{13}C NMR spectrum of iPP-TVD($M_n=96,000$).

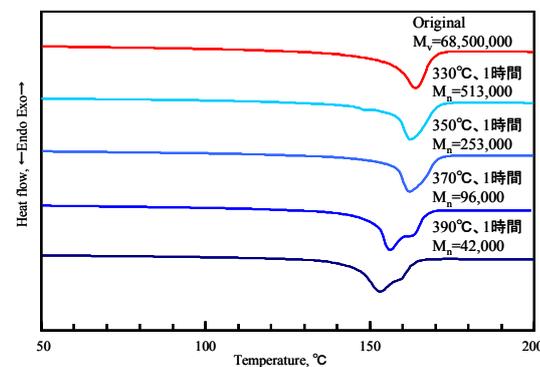


Fig. 2 DSC curves of iPP-TVD and original iPP.