

N-15

超臨界二酸化炭素中でのPE/PMMA擬似相互貫入高分子網目の調製

Preparation of PE/PMMA Pseudo-interpenetrating Network in Supercritical Carbon Dioxide

○ 佐藤和也¹・朱睿¹・星徹²・萩原俊紀²・室賀嘉夫²・澤口孝志²Kazuya Sato¹, Rui Zhu¹, Toru Hoshi², Toshiki Hagiwara², Yoshio Muroga² and Takashi Sawagushi²

Abstract: A novel composite composed of PE and PMMA was prepared using supercritical carbon dioxide. The mass gain of PMMA can be controlled by the polymerization time. It is known that PMMA produced within PE is of high molecular weight. In this study, was investigated. The characteristics of radical polymerization within PE substrate were investigated.

1. 緒言

近年、コストパフォーマンスに優れた機能性汎用プラスチックの技術開発だけでなく、地球環境保全、省エネルギーおよび省資源の観点から、工業的に極めて有用なポリマーのブレンド技術の開発が再び注目されている。2種類以上の高分子を分子レベルで複合化できるならば、各成分高分子の物性を超える材料になる可能性がある。しかし、一般に異種ポリマー間の反発のため、ポリマーブレンドで相溶化することは熱力学的に難しく、 μm オーダーの海島構造を形成しマクロ相分離が起こり、良好な力学物性を発現できない。

近年、液体の溶解性と気体の拡散性を併せ持ち、温和な条件(31.1°C, 7.37MPa)で超臨界状態となる超臨界二酸化炭素(scCO₂)が不燃性で無害なこと、比較的安価なこと、低分子量化合物の溶媒であることなどの理由から、簡便な有機溶媒の代替溶媒として注目されている。

我々は、既に、ポリオレフィンにメタクリル酸メチル(MMA)を超臨界二酸化炭素(scCO₂)を用いた含浸・重合により調製した複合体がポリオレフィンの結晶相をそのまま保持し、生成したPMMAがポリオレフィンのラメラ繰り返し構造間の非晶層にナノサイズで分散していることを明らかにした。PMMAの重量増加率が328wt%のPE/PMMA複合体は結晶融解温度(T_m)以上でゴム状プラトー領域を示し、ゴム状プラトー領域の発現は、PMMA鎖とPE非晶鎖との絡み合いにより擬似相互貫入高分子網目(IPN)構造の形成によることを報告した^{1,2,3}。絡み合い点数は、分子量に依存することが知られており、PE内部で生成したPMMAは、高分子量体であることが示唆される。本研究では、PE/PMMA複合体における擬似IPN生成にPE内部で生成したPMMAの分子量の影響を明らかにすることを目的とした。

2. 実験

耐圧容器にPEプレート、MMAおよび α,α' -アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)を所定量採取し、40°Cで所定条件含浸後、その後80°Cに昇温し各反応時間重合した。重合後、PE/PMMA複合体をShoxhlet抽出器(溶媒:アセトン)を用いて洗浄し、減圧加温乾燥した。PE内部で重合し複合体内に含まれるPMMAを内部PMMA、PE外部で重合したものを外部PMMAとする。内部PMMAは、熱キシレンに複合体を溶解後、ヘキサンにて再沈殿処理を行い、得られた白色沈殿物をアセトンに溶解させ、濾過によりPE(残渣)を分別し、濾液を再びヘキサンにて再沈殿処理を行うことにより得た。得られたPMMAの分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)を用いて測定した。また、複合体のアニリング(複合体:170°C)による物性と構造の変化を、動的粘弾性測定(DVA)およびX線小角散乱(SAXS)により評価した。

2. 結果・考察

Fig.1に内部PMMA、及び外部PMMAの重合率と重量増加率を示す。重合初期ではMMAの重合率の外部/内部比が20/1で外部での重合率が高いが、9時間以降は時間に依存せず10/1程度で一定であった。PMMAの重量増加率は、重合時間10時間後より、ほぼ一定の値になった。Fig.2に内部PMMA、外部PMMAのGPC曲線を示す。外部PMMAは多峰性でMnが約 $2\sim 3 \times 10^4$ であるのに対し、内部PMMAは単峰性でMnが約 5×10^5 程度と非常に高い分子量のPMMAが生成していることが確認された。外部PMMAは重合時間の増加にともない、低分子量成分が増加し内部PMMAに比べ分子量分布が広がった。内部PMMAの分子量が高くなった要因として、PE非晶鎖と生成したPMMA鎖との絡み合いにより、PMMAポリマーラジカルの拡散性が低く、停止反応を抑制したためと考えられるが現在検討段階である。

1:日大理工・院・応化 2:日大理工・教員・応化

Fig.3 に PE/PMMA の DVA 曲線の結果を示す。PE は 130°C(T_m) 付近で破断が認められた。PMMA($M_n=3.0 \times 10^5$)は、プラトー領域が出現し 250°Cで破断した。PMMA の破断温度は分子量とともに上昇するが、PMMA 鎖の架橋密度が飽和状態に達するためそれ以上の分子量ではどの場合も、250°Cで破断する。重量増加率 18 wt%の複合体では PE と同様に 130 °C付近で溶融破断した。この複合体の内部 PMMA 分子量は $M_n=5.2 \times 10^5$ でありプラトー領域が出現する分子領域であるが、複合体内の PMMA 鎖の量が少なく複雑な絡み合いを形成できなかったため PE 由来の力学物性が発現したと考えられる。一方、重量増加率 328wt%の複合体では、PMMA 鎖の量が多く PE 非晶鎖とより複雑に絡み合いを起すことにより、溶融破断温度が 300°Cと、PE, PMMA 双方の破断温度以上にプラトー領域が高温側まで広がった。しかしながら、450wt%の複合体は、PMMA が多く存在しているため PMMA 単独でドメインを形成し、PMMA の性質に近づいたと考えられる。得られた複合体は熱キシレンに溶解したが、PE 単独と比べ複合体では、溶媒に溶解するのに時間を要した。この事から、化学架橋ではなく物理架橋によってプラトー領域を発現したと考えられ、絡み合いが密になり、170°C, 1min アニールングでは、相分離しないことが SAXS 結果から確認された。

このように $scCO_2$ を用いて調製した PE/PMMA 複合体は、ラメラ繰り返し構造間非晶層で生成した PMMA 鎖が PE 非晶鎖と複雑に絡み合った構造(擬似 IPN)を形成している。そのため、PMMA 鎖と PE 非晶鎖の運動が抑制され、PE の T_m 以上の 170°C, 1min でのアニールングでも、マクロ相分離に至らず、300°Cまでのゴム状プラトー領域を保持した。

5.参考文献

1. 澤口ら, 高分子論文集, 2005, 62, 251-260.
2. R. Zhu et al. *Macromolecules* 2011, 44, 6103-6112.
3. R. Zhu et al. *Chem. Lett.* 2012, 41, 996-998.

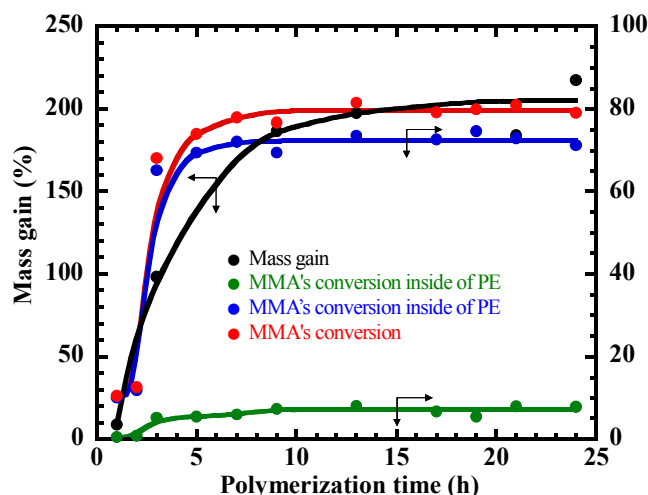


Fig.1 Effect of polymerization time on the mass gain of PMMA into LLDPE and polymerization conversion.

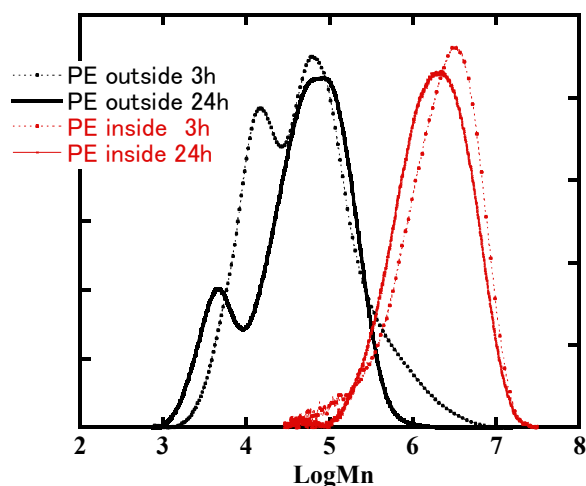


Fig.2 GPC curves of PMMA inside and outside with PE/PMMA composite.

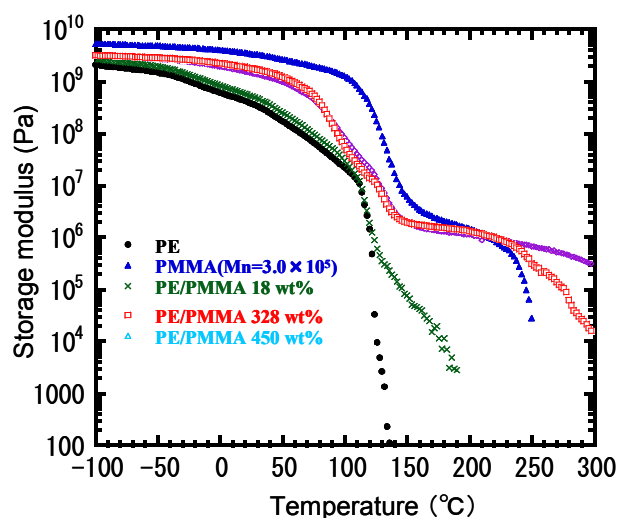


Fig. 3 Temperature dispersion curves of the storage modulus (E').